

**Synthese und Charakterisierung von Polymeren mit  
definierten Arylvinylensegmenten zur Anwendung in  
lichtemittierenden Dioden**

**Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von**

**Kai-Uwe W. Clauswitz  
aus  
Hanau / Main**

**Marburg/Lahn 1998**

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 05.02.1998  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Zweitgutachter: PD Dr. A. Greiner

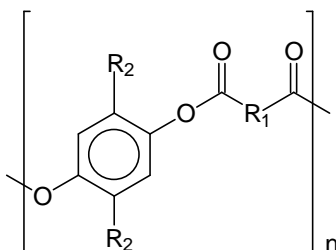
Tag der mündlichen Prüfung am 06.02.1998

A. Einleitung und Problemstellung .....	8
B Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten 1,4-Distyrylbenzolderivaten .....	15
1. 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol, 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol, 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon und 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon .....	15
2. 1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol und 1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol .....	16
3. Syntheseversuch von unsymmetrisch substituierten 1,4-Diacetoxy-2,5-substituierten Benzolderivaten .....	17
5. Löslichkeitsverhalten .....	18
6. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen .....	19
7. Charakterisierung .....	23
7.1 Charakterisierung von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol .....	23
7.2. Charakterisierung von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon .....	27
C Synthese und Charakterisierung von araliphatischen Polyestern mit $\pi$ -konjugierten Segmenten .....	31
1. Polymersynthese .....	31
2. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie .....	32
3. Thermische Untersuchungen .....	33
4. Polarisationsmikroskopie .....	35
5. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen .....	35
6. Röntgenographische Untersuchungen .....	38
7. Charakterisierung .....	41
D. Strukturmodifizierte Polyester mit von 1,4-Bis(4-hydroxystyryl)trifluormethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl als Diol-komponenten .....	46
1. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie .....	47
2. Thermische Untersuchungen .....	47
3. Polarisationsmikroskopie .....	49
5. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen .....	50
6. Dichroismusmessungen, Orientierbarkeit und Elektrolumineszenz .....	51
7. Röntgenographische Untersuchungen .....	56
8. Charakterisierung .....	57
E. Synthese und Charakterisierung von Polyestern mit R(+)-3-Methyladipinsäure als Spacerkomponente .....	63

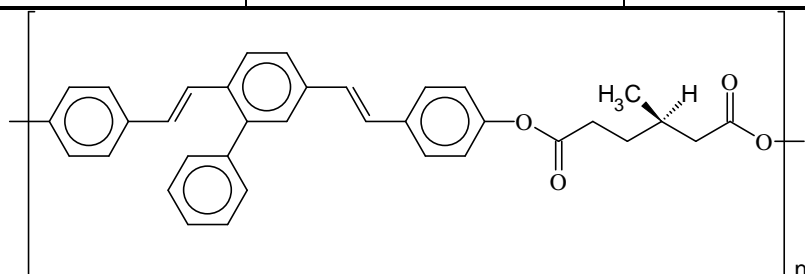
1. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie.....	64
2. Thermische Untersuchungen.....	65
3. Drehwertbestimmung.....	66
4. Polarisationsmikroskopie.....	66
5. UV/VIS-und Fluoreszenzuntersuchungen .....	67
6. Herstellung von Leuchtdioden' .....	69
7. Röntgenographische Methoden.....	70
8. Charakterisierung.....	72
F. Experimenteller Teil .....	76
1. Reagenzien und Hilfsmittel.....	76
2. Synthese von 2,5 Dibromhydrochinon.....	78
3. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol.....	78
4. Synthese von 3-Trifluormethylstyrol .....	79
5. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-di-(3-trifluormethylstyryl)-benzol .....	79
6. Synthese von 2,5 Di-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon.....	80
7. Synthese von 4-Bromhexyloxybenzol .....	81
8. Synthese von 4-Hexyloxystyrol .....	81
9. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-di-(4-hexyloxystyryl)benzol .....	82
10. Synthese von 2,5 Di-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon .....	83
11. Synthese von 1,4 Di-(p-acetoxystyryl)phenethylbenzol .....	84
12. Synthese von 1,4 Di-(p-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol .....	85
13. Synthese von araliphatischen Polyestern mit $\pi$ -konjugierten Segmenten.....	86
13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von araliphatischen Polyestern .....	86
13.2 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] (CC) .....	86
13.2 Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4(2,5-bis-(3-tri-fluormethylstyryl)phenylen)] (C7).....	87
13.3 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4- (2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H8) .....	87
13.4 Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4- (2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H7) .....	88
13.5 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (LP) .....	89

13.6 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-biphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (CHI).....	90
13.7 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4- phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (Ec).....	91
13.8 Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E7) .....	92
13.9 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2- ...ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E8) .....	93
13.10 Synthese von Poly-[oxydodecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E10) .....	94
14. Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] und Oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)-Copolyestern .....	95
14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] und Oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)-Copolyestern.....	95
14.2 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen]-co-[oxydecan-dioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P25050) .....	95
14.3 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P27030) .....	96
14.4 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P29010) .....	97
14.5 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (P2100) .....	98
15. Herstellung von Leuchtdioden .....	99
G. Analytik.....	100
H. Zusammenfassung.....	102
I. Anhang.....	104
J. Literaturverzeichnis .....	118

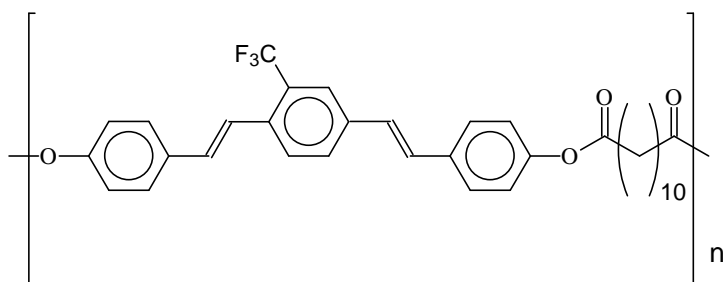
## Übersicht der dargestellten Polyester



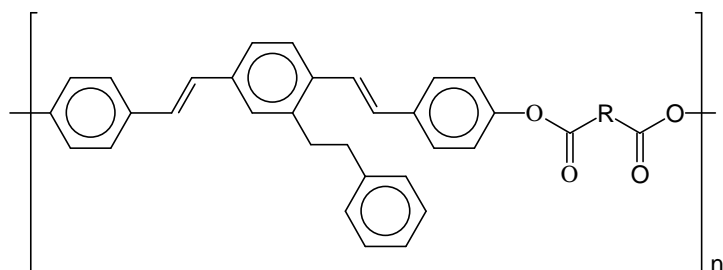
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bezeichnung des Polyesters
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)-phenylen)] ( <b>C7</b> )
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>		Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] ( <b>CC</b> )
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)phenylen)] ( <b>H7</b> )
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>		Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)phenylen)] ( <b>H8</b> )
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>		Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)phenylen)] ( <b>LP</b> )



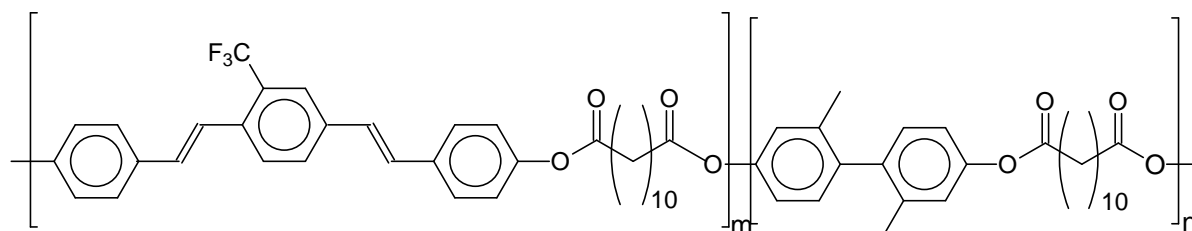
Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethynylen-2,5-biphenylen-1,2-ethynylen-1,4-phenylen] (**CHI**)



Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethynylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethynylen-1,4-phenylen] (**P2100**)



R	Bezeichnung
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Poly-[oxynonandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethyl-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] ( <b>E7</b> )
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethyl-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] ( <b>E8</b> )
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Poly-[oxydodecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethyl-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] ( <b>E10</b> )
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>	Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] ( <b>Ec</b> )



Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)]

m	n	Bezeichnung
9	1	<b>P29010</b>
7	3	<b>P27030</b>
1	1	<b>P25050</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ac	Acetatgruppe
a.u.	arbitrary units
cps	counts per second (Röntgendiffraktometrie)
d	Dublett (NMR)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Doppeltriplett (NMR)
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
E	Extinktion
EL	Elektrolumineszenz
Fig.	Figur
Gew. %	Gewichtsprozent
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante (NMR)
LC	Flüssigkristall
LED	light emitting diode
$\lambda$	Wellenlänge
M	Molmasse
NMR	Kernresonanzspektroskopie
olef.	Olefinisch
p	para
ppm	parts per million (NMR)
PPV	Poly-1,4-phenylenvinyl
s	stark (IR), Singulett (NMR)
sst	sehr stark (IR)
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan



t	Triplett (NMR)
T <sub>g</sub>	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar
WAXS	wide angle x-ray scattering
w	schwach (IR)

## A. Einleitung und Problemstellung

Elektrolumineszierende Oligomere und Polymere eröffnen durch ihre Elektrolumineszenz und großflächige Herstellbarkeit neue Wege zu organischen Leuchtdioden und Displays.

Pope et. al. konnten 1963 erstmalig Elektrolumineszenz an Anthracen-Einkristallen beobachten<sup>1,2</sup>. Vityuk und Miklo<sup>3</sup> zeigten, daß nicht nur Einkristalle, sondern auch dünne Anthracenfilme zur Elektrolumineszenz genutzt werden konnten. Die Intensität der beobachteten Elektrolumineszenz war freilich noch gering, doch konnte die prinzipielle Möglichkeit einer großflächigen Herstellung von LED gezeigt werden. Ein technologisch ausgereiftes Verfahren geht auf Tang und van Slyke (Kodak) aus dem Jahr 1987 zurück<sup>4</sup>. Sie verwendeten niedermolekulare, funktionalisierte Moleküle für die unterschiedlichen Funktionsschichten.

Mittlerweile haben aber vor allem Makromoleküle mit konjugierten Mehrfachbindungen verstärktes Interesse gefunden, da sie durch ihre besondere Elektronenstruktur interessante Eigenschaften besitzen. Hierbei sind erhöhte elektrische Leitfähigkeit nach Dotierung und Absorptionsverhalten zu nennen<sup>5</sup>. Als klassische Vertreter dieser Polymergruppe sind das Polyacetylen (PA), Poly-p-phenylen (PPP) und Poly-1,4-phenylvinyl (PPV) (siehe Fig.1) zu nennen. Sie stellen potentielle Konkurrenten zu den bekannten anorganischen Halbleitern dar.

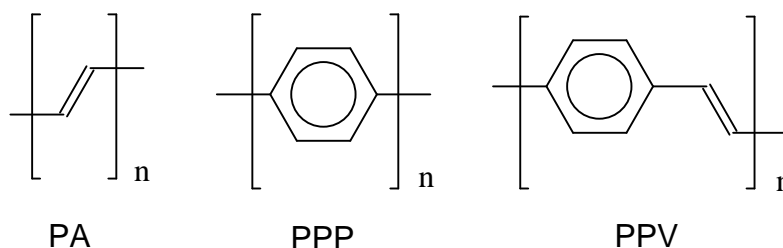


Fig. 1. Polymere mit konjugierten Doppelbindungen

Insbesondere für Leuchtdioden sind PPP und PPV von Interesse, denn obwohl man mit anorganischen Systemen fast den ganzen Spektralbereich abdecken kann, ist doch die preisgünstige Herstellung blauer Leuchtdioden (LED) erst durch Verwendung organischer Verbindungen möglich geworden<sup>6</sup>. Abgesehen von diesem Problem besitzen organische Systeme aber auch andere Vorteile: gute mechanische und optische Eigenschaften, leichtere Verarbeitbarkeit sowie große Variationsmöglichkeiten in der Struktur, die Modifikationen der makroskopischen Eigenschaften mit sich bringen<sup>7</sup>. Dieses Modifikationspotential organischer Verbindungen eröffnet ganz neue Möglichkeiten. Da Polymere zu Filmen verarbeitet werden können, können auch große und unregelmäßige Trägermaterialien eine elektrolumineszierende Oberfläche erhalten. Nachteile der anorganischen Systeme liegen bei dem immens hohen technischen Aufwand, der bei der Produktion anorganischer Leuchtdioden betrieben werden muß. So werden hochreine Galliumarsenid-Schichten durch metallorganische Gasphasenepi-

taxie auf einem Substrat abgeschieden<sup>8</sup>. Der Umgang mit den hochgiftigen metallorganischen Verbindungen ist nicht unproblematisch. Dies gilt auch für die Entsorgung von Galliumarsenid-Verbindungen. Von organischen Werkstoffen wird allgemein eine deutliche Kostensenkung bei der Produktion der Leuchtdioden selbst erwartet, wie z.B. durch eine Verringerung der erforderlichen Kontakte und Verbindungsleitungen. So müssen für eine herkömmliche Digitalanzeige mehrere herkömmliche Leuchtdioden zu Gruppenbausteinen zusammengefaßt werden, da einzelne Dioden lediglich in der Größe, in der sich Galliumarsenidkristalle ziehen lassen, angefertigt werden können. Dies erfordert oft komplizierte Schaltungen, so sind zur Herstellung eines gut lesbaren Buchstabens typischerweise 35 anorganische Leuchtdioden erforderlich<sup>9</sup>.

Die genutzten organischen Verbindungen besitzen den Vorteil eines linearen Zusammenhangs von Strom und erhaltener Lumineszenz<sup>10</sup>, was die Herstellung optoelektronischer Koppler<sup>11</sup> ohne Störung erst ermöglichte.

Davon abgesehen treten bei der Verwendung niedermolekularer organischer Verbindungen Probleme auf; so neigen durch das niedrige Molekulargewicht bedingt die Verbindungen zur Rekristallisation<sup>12,13</sup>, ausgelöst durch die Erwärmung der LED während des Betriebs. Dies führt sukzessive zu einer Verringerung der Quantenausbeute und schließlich zur Zerstörung der Einheit. Diese und andere Nachteile führten dann zur Erforschung von Polymeren. Der erste Einsatz konjugierter Polymere gelang zu Beginn der 90er Jahre<sup>14,15</sup>.

Die von Burroughes et al.<sup>14</sup> und Braun et al.<sup>15</sup> dargestellten Polymere besitzen jedoch Eigenschaften, die eine Anwendung einschränken. Schon bei niedrigen Polymerisationsgraden sind sie unschmelzbar und unlöslich. Obwohl auch PPV diese Eigenschaften besitzt, lassen sich durch Substitution am Phenylenbaustein Löslichkeit, Schmelzbarkeit und Molekulargewicht verbessern<sup>16</sup>.

Um zu hochmolekularen PPV-Derivaten zu gelangen, werden Precursormethoden angewandt, bei denen Precursormoleküle, also lösliche Vorstufen, das gewünschte Produkt in einem folgenden Reaktionsschritt freisetzen<sup>17</sup>. Doch auch hier erweisen sich die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit als sehr nachteilig: es lassen sich zwar nun verschiedene Substrate mit Polymer beschichten, eine genaue Charakterisierung ist aber nicht möglich, ebensowenig wie eine weitere Reinigung. Verunreinigungen und bei der Reaktion abgespaltene Moleküle können nicht quantitativ aus dem Endprodukt entfernt werden, was die Quantenausbeuten stark beeinträchtigen kann, da hier Ladungsträger-Trapping eintreten kann. Bei Betrachtung des Fluoreszenzmechanismus ist dies einleuchtend: Die Energieniveaus eines kristallinen Halbleiters besitzen eine Bandstruktur. Das energetisch höherliegende Leitungsband ist bei Normalbedingungen unbesetzt, das tieferliegende Valenzband vollständig gefüllt. Werden Elektronen in das Leitungsband und Löcher in das Valenzband injiziert, so kommt es zu einer Besetzungsinversion. Rekombiniert ein Elektron mit einem Loch, wird ein angeregter Zustand gebildet, ein Exziton. Beim Zurückfallen in den Grundzustand kann ein Lichtquant der Energie  $E=h \cdot \nu$  emittiert werden, wobei  $E$  der Energie zwischen Valenz- und Leitungsband entspricht.

(s. Fig.2). Obwohl in amorphen Festkörpern wie Polymeren das Bändermodell nicht mehr zulässig ist, ist dessen Benutzung dennoch anschaulicher als die korrektere Beschreibung durch Zustandsdichten. Allerdings muß dann beachtet werden, daß unterhalb und oberhalb der Bandkanten noch weitere lokalisierte Zustände existieren. Die Bandlücke entspricht dann dem energetischen HOMO-LUMO-Abstand der Moleküle.

Bei Anregung eines Systems durch Ladungsträgerinjektion entstehen Singulett- und Triplett-Zustände im Verhältnis 1:3, so daß die maximal mögliche Quantenausbeute auf 25% beschränkt ist, denn nur die Singulett-Singulett-Übergänge leisten einen Beitrag zur Fluoreszenz, da die Singulett-Triplett-Übergänge spinverboten sind.

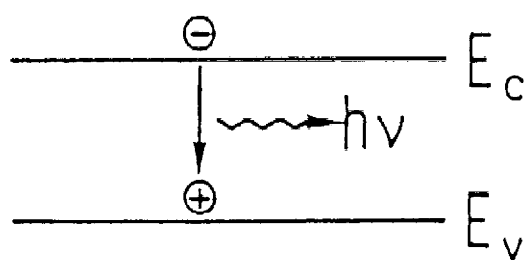


Fig. 2: Elektrolumineszenz an einem Halbleiter

Bei strahlungsloser Rekombination kommt es dann zur Umwandlung der elektrischen Energie in Wärmeenergie, was die bereits erwähnte Erwärmung der LED-Einheit während des Betriebs bewirkt. Sind Verunreinigungen mit energetisch niedriger liegendem HOMO und LUMO vorhanden, werden zunächst diese von den Ladungsträgern besetzt. Dies bezeichnet man als "trapping". Da die angeregten Zustände dieser Stoffe auf andere Weise zerfallen können, leisten die "getrappten" Ladungsträger keinen Beitrag mehr zur Fluoreszenz<sup>18</sup>. Der Aufbau einer Leuchtdiode ist in Fig. 3 dargestellt: im einfachsten Fall besteht eine Leuchtdiode aus einer Polymerschicht zwischen zwei Elektroden. Ein durchsichtiger Träger, der mit einer ebenfalls transparenten Elektrode beschichtet ist (meist auf Glas aufgebrachtes Indium-Zinn-Oxid) wird durch Spincoaten mit einer Polymerschicht versehen. Auf diese Schicht läßt sich dann eine Kathode aus Aluminium, Calcium oder anderen Metallen aufdampfen. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung an eine derartige Sandwichstruktur kann ein Diodenverhalten wie bei einer anorganischen Leuchtdiode beobachtet werden. Der Strom fließt nur in einer Polungsrichtung, wobei der Ladungstransport durch Hopping der Elektronen und Löcher entsteht<sup>19</sup>.

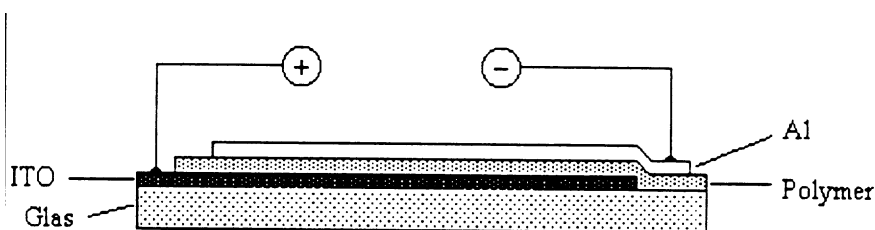


Fig. 3. Schematischer Aufbau einer Leuchtdiode

Aus diesen Gründen ist man an einer weiteren Verbesserung der Löslichkeit stark interessiert. Da man von Polymeren mit kurzen konjugierten Segmenten eine höhere Quantenausbeute und eine bessere Löslichkeit erwartet<sup>20</sup>, versucht man die Vorteile von PPV-Oligomeren mit denen löslicher Polymere zu verbinden. Hinzu kommt, daß trans-PPV ein stäbchenförmiges Molekül und daher potentiell flüssigkristallin ist, diese Eigenschaft jedoch aufgrund seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit nicht zum Tragen kommt<sup>21</sup>.

Das Phänomen der Flüssigkristallinität entdeckte der österreichische Botaniker Reinitzer beim Arbeiten mit Cholesterylbenzoat<sup>22</sup>. Er beschrieb die „zwei Schmelzpunkte“ der Substanz detailliert. Weitere Untersuchungen wurden von Lehmann durchgeführt, der den Begriff des Flüssigkristalls prägte und eine erste Monographie schrieb<sup>23</sup>. Friedel veröffentlichte 1922 eine grundlegende Abhandlung über dieses Thema und prägte Begriffe wie Mesophase, nematische und smektische Phase<sup>24</sup>. Der erste vollsynthetische Flüssigkristall, 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol, wurde von Gattermann et al. hergestellt<sup>25</sup>. Vorländer war der nächste und lange Zeit der Einzige der das Gebiet unter organisch-chemischen Gesichtspunkten bearbeitete<sup>26</sup>. Obwohl Flüssigkristalle seit etwa einem Jahrhundert bekannt sind haben ihre Eigenschaften erst in der jüngeren Vergangenheit Anwendungen gefunden. Insbesondere für viele Anzeigesysteme sind sie dabei unentbehrlich. Der flüssigkristalline Zustand liegt zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand, die Ordnung ist höher als in der Flüssigkeit, jedoch geringer als im Festkörper und zeigt einige Eigenschaften, die man weder in Flüssigkeiten noch in Feststoffen findet. So kann ihr Ordnungsverhalten durch magnetische oder elektrische Felder beeinflusst werden. Einige Flüssigkristalle ändern ihre Farbe mit der Temperatur. Es gibt drei grundlegende Arten von Flüssigkristallen, die nach einem Vorschlag von Friedel<sup>24</sup> als smektisch, nematisch oder cholesterisch bezeichnet werden. Smektische Phasen haben eine zweidimensionale Struktur, die durch Packungen der Moleküle in Schichten charakterisiert ist.

Innerhalb einer Schicht können die Moleküle geordnet oder ungeordnet vorkommen, doch sind die Längsachsen in einer Schicht parallel zueinander. Durch eine Vielzahl an gekippten oder verdrehten Anordnungen gibt es verschiedene smektische Modifikationen. In der nematischen Phase sind die Moleküle zwar noch parallel angeordnet, Schichten existieren jedoch nicht. Es handelt sich also um eine eindimensionale Anordnung von geringerer Ordnung als die smektische Phase. Die cholesterische Phase kommt nur bei optisch aktiven Verbindungen vor und entspricht einer verdrehten nematischen Anordnung, das heißt einer

helicalen Struktur. Es existieren lokale nematische Packungen der Moleküle, allerdings ist der Direktor der Moleküle nicht fixiert, sondern rotiert räumlich um eine Achse senkrecht zu sich selbst.

Flüssigkristalline LED-Polymere sind wünschenswert, da hier eine Orientierung möglich ist. Diese bewirkt eine polarisierte Lumineszenz<sup>27</sup>. Derartige Verbindungen sind zur Anwendung in modernen Displays, z.B. für portable Computer von Interesse. Während ein herkömmliches Display aus einer Flüssigkristallanzeige besteht, die von hinten beleuchtet wird und an der Vorderseite mit einem Polarisationsfilter versehen ist, ist durch neue Substanzen eine selbst-leuchtende LCD-Anzeige, die keines Polarisationsfilters mehr bedarf, denkbar<sup>28</sup>. Zur Herstellung derartiger Moleküle sind zwei Möglichkeiten denkbar: der Einbau kurzer konjugierter PPV-Segmente in die Polymerhauptkette oder in die Seitenketten. Erstere Möglichkeit wurde untersucht von Karasz et.al.<sup>29,30</sup>, die Polymere mit Ethylenoxid- und Bis(styryl)benzolsegmenten in der Hauptkette mittels Poly-Wittig-Reaktion herstellten, allerdings keine Anzeichen für flüssigkristallines Verhalten feststellen konnten. Schmidt et al. untersuchten Copolyester, die isolierte Dinaphthylenvinyl-Einheiten enthielten<sup>31</sup> und fanden blaue Lumineszenz bei Polymeren mit dialkoxysubstituierten Bis(styryl)benzolsegmenten in der Hauptkette, bei denen sie auch flüssigkristallines Verhalten feststellten<sup>32</sup>. Suzuki et al.<sup>33</sup> stellten Polymere mit unsubstituierten 1,4-Bis(styryl)benzoleinheiten in der Kette durch Poly-Heck-Reaktion dar. Bei diesen Polymeren konnten smektische Texturen beobachtet werden. Copolyester von modifizierten Bis(styryl)benzolsegmenten und aliphatischen Dicarbonsäuren wurden von Oberski et.al. hergestellt und untersucht<sup>34</sup>. Die meisten der Polymere waren löslich und unzersetzt schmelzbar, teilweise konnte auch flüssigkristallines Verhalten festgestellt werden. Allerdings waren aus diesen Polymeren hergestellte Folien opak. Des weiteren besaßen diese Polymere Glaspunkte von 60 °C bis 146 °C, was die Eignung für optische Anwendungen beeinträchtigte, da bei der Erwärmung des Polymeren über seine Glastemperatur Rekristallisation stattfand.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Polymeren bei denen nur ein Teil des Bis(styryl)benzolsegmentes in der Polymerhauptkette liegt. Von den obengenannten Problemen ausgehend sind an die Polymere folgende Anforderungen zu stellen: Gute Verarbeitbarkeit, optische, thermische und mechanische Stabilität der dargestellten Polymeren sowie Variierbarkeit der spektralen Lage der Fluoreszenz. Eine Synthesemöglichkeit für ähnliche Polymere wurde bereits beschrieben<sup>34</sup>. Daher sollte ebenfalls versucht werden durch Modifikation bereits bekannter Polymere diese Ziele zu realisieren. In Anlehnung hieran erscheinen mehrere Lösungsansätze sinnvoll.

Zur Synthese von Polyestern, bei denen nur ein Teil des Bis(styryl)benzolsegmentes in der Polymerhauptkette liegt, kann wie folgt verfahren werden. Darstellung eines Bis(styryl)hydrochinonderivates durch Heck-Reaktion von Styrol oder eines Styrolderivates und p-Dibromhydrochinon und anschließender Polykondensation mit einem Dicarbonsäuredichlorid. Dieser allgemeine Syntheseweg ist in Fig. 4 dargestellt. Gute Löslichkeit und Schmelzbarkeit

ist durch Variation des verwendeten Spacers erreichbar. Der Rekristallisationstendenz in LED-Einheiten lässt sich durch Verwendung amorpher Materialien mit hoher Glasübergangstemperatur entgegenwirken. Die Fluoreszenzmaxima verschiedener Polymerer sollten durch die Länge der aliphatischen Spacer nicht wesentlich beeinflusst werden, jedoch durch die Reste Ar.

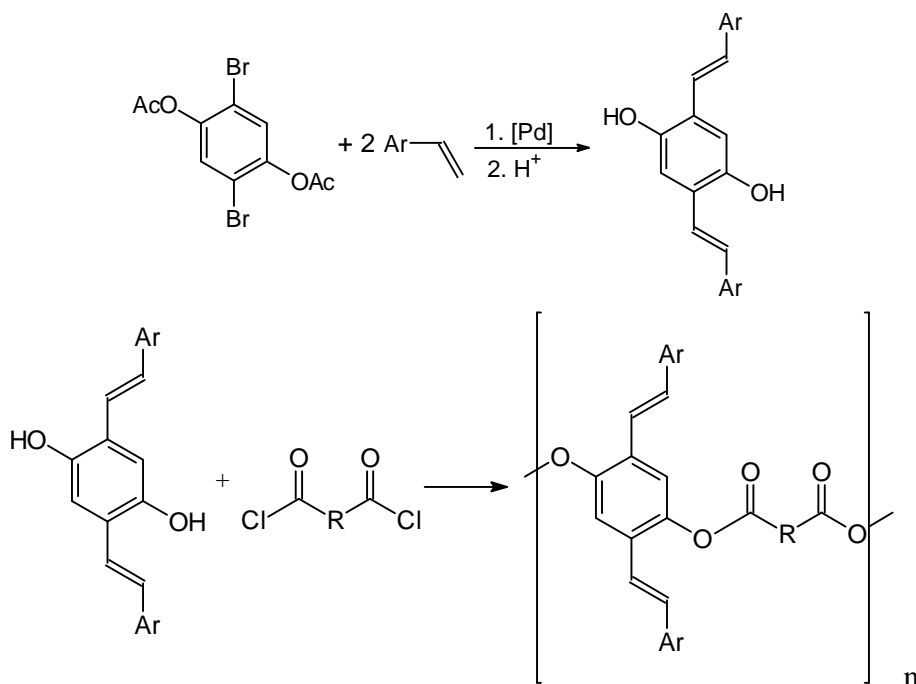


Fig. 4: Allgemeiner Syntheseweg

Diese lassen sich leicht durch Verwendung unterschiedlicher Styrollderivate variieren, so daß man sowohl die elektronischen als auch sterischen Verhältnisse an den Polymeren in weiten Grenzen steuern kann. Dies sollte Auswirkungen insbesondere auf Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen haben. Weiter lässt sich die Struktur bekannter Polyester durch Verwendung einer zweiten Diolkomponente als Comonomer variieren. Die Auswahl von 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl sollte insbesondere Auswirkungen auf Löslichkeit und flüssigkristallinen Charakter der Verbindung haben. (Fig. 5).

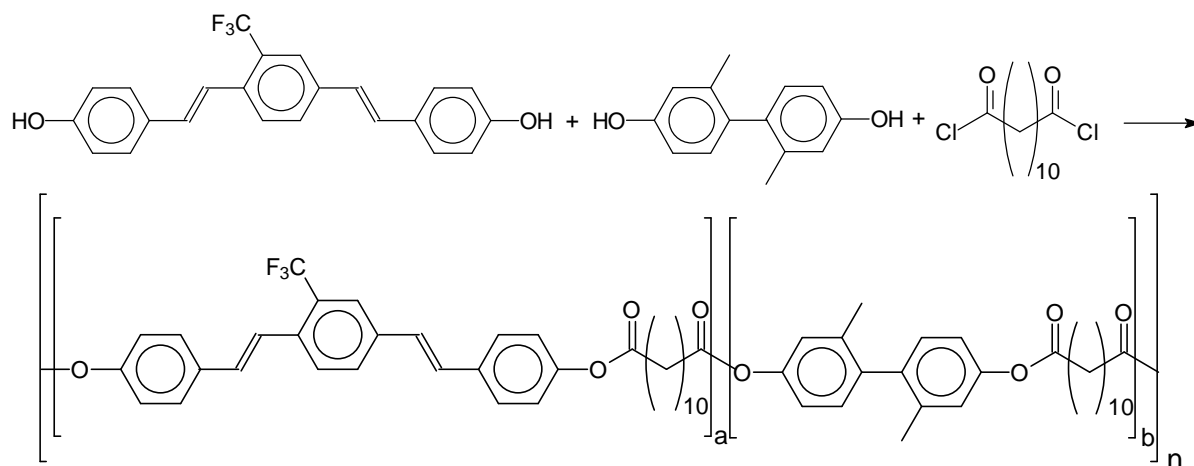


Fig.5.: Darstellung von Copolyestern zur Strukturmodifikation

Weiter ist die Verwendung einer enantiomerenreinen, chiralen Dicarbonsäure zur Darstellung von Polyestern in mit einem nematischen Mesogen vorgesehen. Schon Friedel beschrieb die Beziehungen zwischen nematischen und cholesterischen Phasen. Buckingham zeigte, daß durch Zusatz von enantiomerenreinen Verbindungen zu nematischen Flüssigkristallen cholesterische flüssigkristalline Phasen induziert werden können<sup>35</sup>. Seither erschienen zahlreiche Veröffentlichungen über induziert cholesterische Phasen, so zum Beispiel von Bäßler und Labes, die chirale Verbindungen, die selbst cholesterische Flüssigkristalle bildeten, verwendeten<sup>36</sup>. Stegemayer et al. gingen von chiralen Verbindungen aus, die selbst keine Flüssigkristalle bilden<sup>37</sup>. Krigbaum et al.<sup>38</sup> synthetisierten einen Polyester der eine cholesterische Phase ausbildete (Fig. 6), der allerdings nicht zur Elektrolumineszenz im sichtbaren Bereich befähigt war.

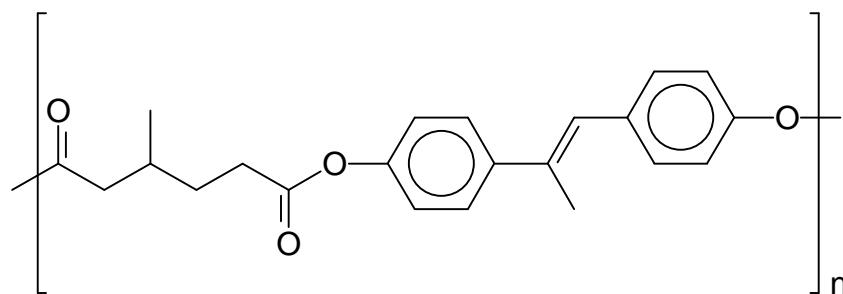


Fig.6: Cholesterischer Polyester von Krigbaum<sup>38</sup>

Daher sollte überprüft werden, ob analog mit einem geeigneten Chromophor ein cholesterischer Polyester synthetisiert werden konnte, der auch zur Herstellung organischer Leuchtdioden geeignet ist. Von einer derartigen Verbindung ist die Emission circular polarisierten Lichtes zu erwarten, da diese durch die helixartige Anordnung achiraler, lumineszenzfähiger Chromophore in cholesterischer Phase bedingt wird.



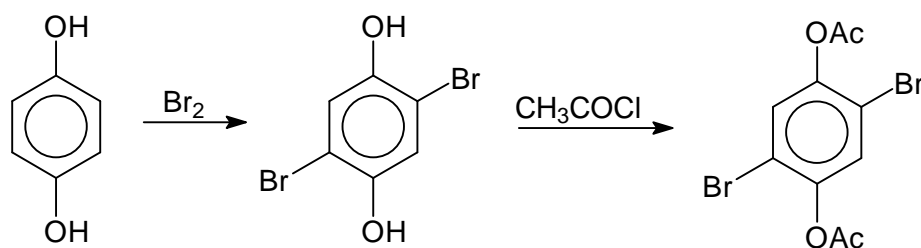
## B Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten 1,4-Distyrylbenzolderivaten

### 1. 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol, 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol, 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon und 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon

1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol wurde durch Heck-Reaktion von 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol und m-Trifluormethylstyrol hergestellt, 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol analog mit 4-Hexyloxystyrol.

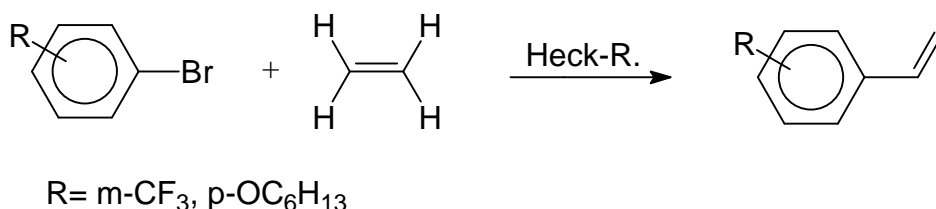
Dibromhydrochinon wurde durch Bromierung von Hydrochinon mit Brom in kaltem Eisessig nach Sarauw<sup>39</sup> hergestellt und anschließend in Pyridin mit Acetylchlorid acetyliert (s. Schema 1.2.1). Die Ausbeute der Bromierung betrug 17%, die Ausbeute der Acetylierung 96%.

Schema 1.2.1:



3-Trifluormethylstyrol wurde durch Heck-Reaktion von 3-Bromtrifluormethylbenzol mit Ethen hergestellt (s. Schema 1.2.2.), 4-Hexyloxystyrol analog aus 4-Hexyloxybrombenzol. Die Ausbeuten betrugen ca. 70%

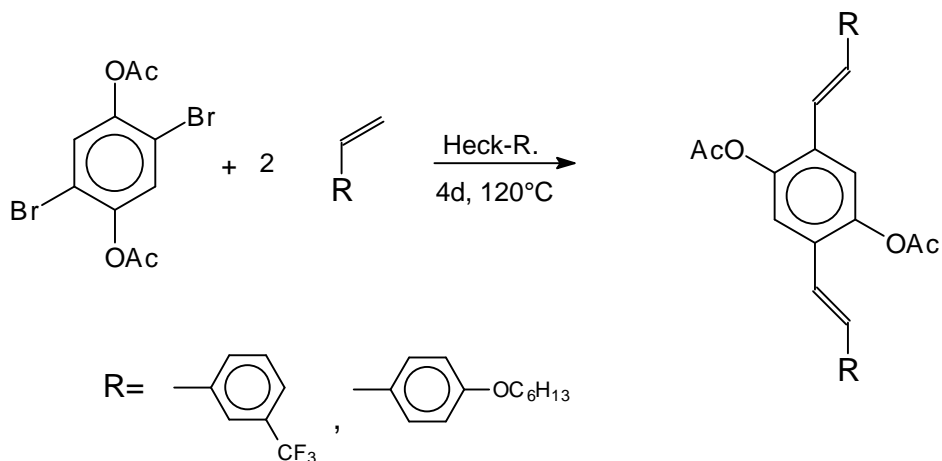
Schema 1.2.2:



Die Heck-Reaktion wurde mit dem Styrolderivat, 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol, Tributylamin, Palladium(II)acetat und Triorthotolylphosphin in DMF durchgeführt (Schema 1.2.3). Das Reaktionsgemisch wurde auf 120 °C erhitzt und nach Beendigung der Reaktion in

Salzsäure gegossen. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 45%.

Schema 1.2.3:

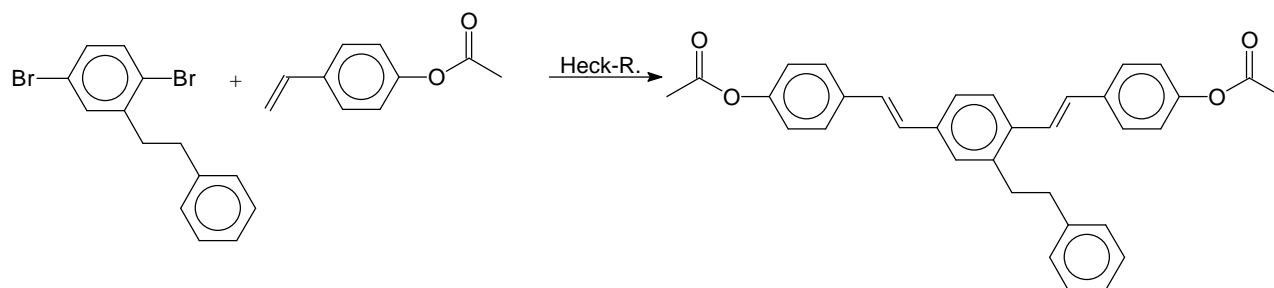


Zur Herstellung des Hydrochinonderivates wurde das so gewonnene 1,4-Diacetoxy-2,5-bis(3-trifluormethylstyryl)benzol in Methanol mit Kaliumhydroxid deacetyliert. Das Hydrochinonderivat wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 96%.

## 2. 1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol und 1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol

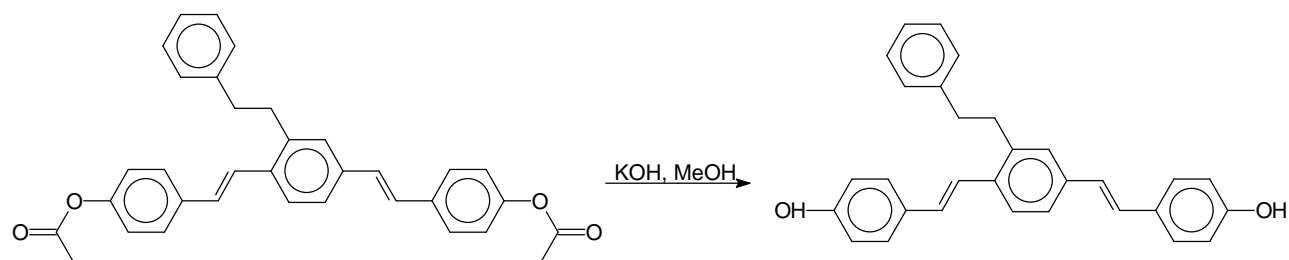
1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol wurde dargestellt durch Heck-Reaktion von 2,5-Dibromphenethylbenzol mit 4-Acetoxystyrol mit, Tributylamin, Palladium(II)acetat und Tri-orthotolylphosphin in DMF (Schema 2.1)

Schema 2.1:



1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol wurde aus 1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol durch Esterspaltung mit Kaliumhydroxid in Methanol hergestellt (Schema 2.2)

Schema 2.2:



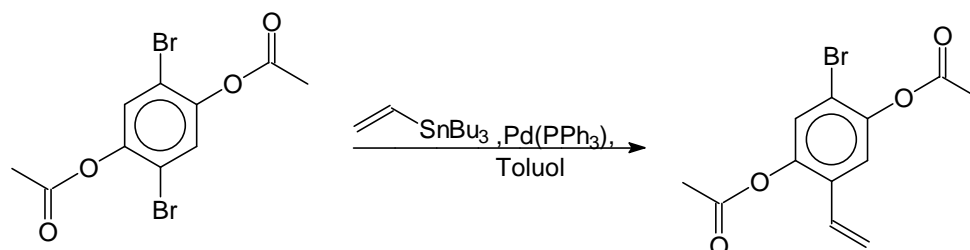
### 3. Syntheseversuch von unsymmetrisch substituierten 1,4-Diacetoxy-2,5-substituierten Benzolderivaten

#### 3.1 Syntheseversuch von 2-Brom-6-vinylhydrochinon mittels Stille-Reaktion

Zur Herstellung unsymmetrisch substituierter 1,4-Diacetoxy-2,5-substituierter Benzolderivate ist die Erzeugung zweier unterschiedlicher Funktionalitäten, die in zwei anschließenden Reaktionsschritten zum unsymmetrischen Produkt gekuppelt werden, nötig.

Eine selektive und bequeme Möglichkeit hierzu bietet die Stille-Reaktion<sup>40</sup> (Schema 3.1).

Schema 3.1:

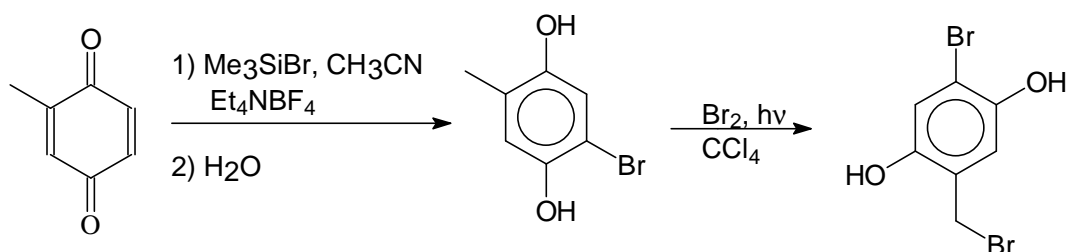


Allerdings ist bei Verwendung von Arylhalogeniden, die außerdem Elektronendonatorgruppen tragen, die Nachdosierung von Reagenz nötig. Dies war auch bei der Reaktion mit 1,4-Dibrom-2,5-diacetoxybenzol notwendig, da der Umsatz zum 1-Brom-2,5-diacetoxy-4-vinylbenzol unter den üblichen Reaktionsbedingungen zu gering ist. Durch die Nachdosierung wurde allerdings die Selektivität der Stille Reaktion gestört, so daß die Vinylierung an beiden Halogenatomen stattfand und kein 1-Brom-2,5-diacetoxy-4-vinylbenzol hergestellt werden konnte.

### 3.2.Syntheseversuch von 4-Brom-2,5-dihydroxybenzyltriphenylphosphoniumbromid

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung unterschiedlicher Funktionalitäten bieten die Arbeiten von Miller et al.<sup>41,42</sup> (Schema 3.2.1.)

Schema 4.2.1:



Methylhydrochinon wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylbromid zum 2-Brom-5-methylhydrochinon umgesetzt und wässrig aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Wasser wurde das Produkt einer Photobromierung zum 2-Brom-5-bromomethyl-1,4-benzendiol unterworfen. Durch Erzeugung des Phosphoniumsalzes dieser Verbindung würden eine Wittig-Reaktion mit anschließender Umsetzung nach Heck einen Syntheseweg zu unsymmetrisch substituierten 1,4-Diacetoxy-2,5-substituierten Benzolderivaten öffnen. Der Versuch zur Erzeugung des Phosphoniumsalzes<sup>43</sup> lieferte allerdings kein definiertes Reaktionsprodukt.

## **5. Löslichkeitsverhalten**

Alle Diacetoxyverbindungen sind in Tetrahydrofuran, Chloroform, Dimethylformamid und Aceton sehr gut löslich. In aromatischen Kohlenwasserstoffen sind die Verbindungen mäßig löslich, sie lassen sich aus diesen gut umkristallisieren. In Alkoholen sind sie schlecht, in Wasser unlöslich. Die korrespondierenden Diole lösen sich im allgemeinen schlechter, sind aber in Tetrahydrofuran löslich. In aromatischen Kohlenwasserstoffen sind sie ebenfalls mäßig löslich, weshalb diese als Lösungsmittel zur Umkristallisation benutzt werden können.

1,4-Di-(4-hydroxy)phenethylbenzol löst sich in Chloroform, Dimethylformamid und Aceton mäßig, in Dimethylsulfoxid gut und in Alkoholen schlecht. 2,5-Bis-(4-hexyloxy)styrylhydrochinon ist in Dimethylsulfoxid, Aceton, Chloroform und Dimethylformamid schlecht löslich, ebenso wie in Alkoholen. 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon ist in Dimethylsulfoxid und Aceton gut löslich, in Chloroform, Dimethylformamid und Alkoholen schlecht löslich.

Da sich alle Verbindungen in siedenden Kohlenwasserstoffen hinreichend gut lösen, sind sie für weitere Reaktionen geeignet.

## 6. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen

1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol zeigt die höchste Anregungsenergie.

1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol und 1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol besitzen Absorptionsmaxima nahe der von 1,4-Distyrylbenzol, d.h. die Verschiebung durch die Substituenten ist nur geringfügig. Bei den übrigen Verbindungen ist diese Verschiebung stärker, bei 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol zu geringeren Energien hin. Eine weitere Verschiebung zu niedrigeren Energien zeigen die Distyrylhydrochinonderivate, was sich mit einem +M-Effekt erklären lässt, da hier durch die Hydroxylgruppe die Mesomerie erhöht und das Molekül energieärmer wird. Dieser Effekt scheint bei 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol nicht so stark ausgeprägt zu sein. Die Ausbildung von zwei Absorptionsbanden bei den Hydrochinonderivaten lässt sich durch die Ausbildung eines intramolekularen Charge-Transfer-Komplexes erklären. Dieser wird durch die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen an einem Ring begünstigt. Eine weitere Erklärung besteht in der Verschiebung und Aufspaltung des  $n-\pi^*$ -Überganges und des energiereicheren  $\pi-\pi^*$ -Überganges durch Hyperkonjugation.

Abbildungen der UV/VIS-Spektren finden sich in Fig. 6.1 und 6.2, eine Aufstellung der spektroskopischen Daten in Tab. 6.1.

Tab. 6.1: Absorptionsmaxima der dargestellten Distyrylbenzolderivate, gemessen bei Raumtemperatur in Chloroform

Produkt	$\epsilon / \text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$
1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol	60681,8	349
1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol	46923,7	370
1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol	68617,9	352
2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon	33607,0	394, 326
2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon	31175,4	396, 330
1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol	38585,3	358

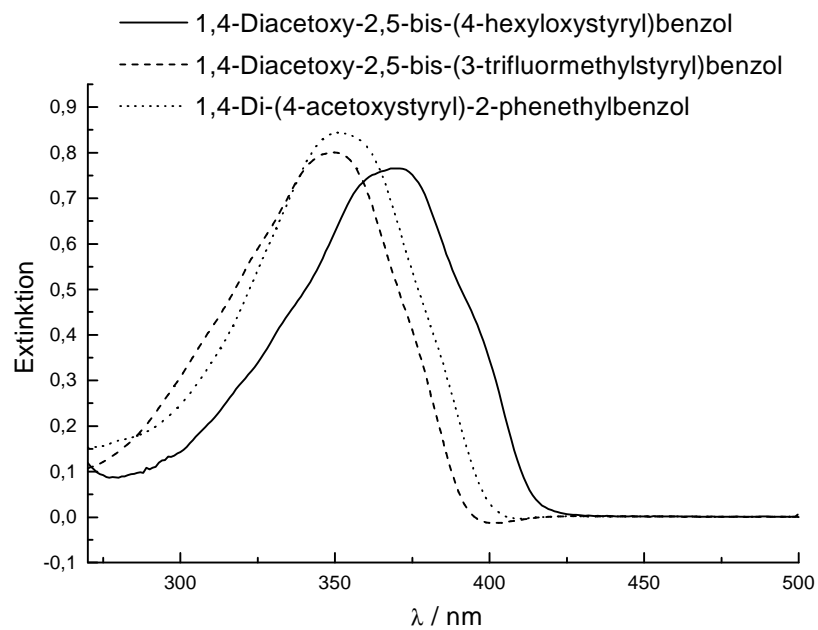


Fig. 6.1 UV/VIS-Spektren der acetylierten Distyrylbenzolderivate

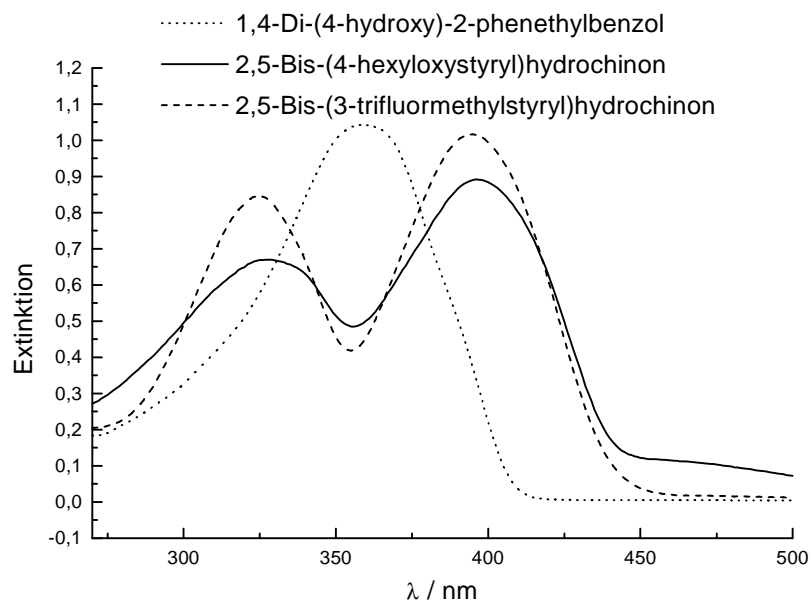


Fig. 6.2: UV/VIS-Spektren der Hydrochinonderivate und von 1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethyl-benzol

Tab. 6.2: Fluoreszenz- und Anregungsmaxima der dargestellten Distyrylbenzolderivate, gemessen bei Raumtemperatur in Chloroform.

Produkt	Anregungsmaximum $m\lambda_{\text{Anr}} / \text{nm}$	Fluoreszenzmaximum $m\lambda_{\text{Fluor}} / \text{nm}$
1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol	265, 395	418
1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol	287, 426	444, 464
1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol	271, 405	426
2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon	272, 439	466
2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon	275, 437	448, 466
1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol	271, 410	433

Der in der Absorptionsspektroskopie festgestellte Effekt kommt auch in den Fluoreszenzspektren zum Tragen: hier ist die Wellenlänge des emittierten Lichtes bei 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol kleiner und die Energie damit höher als bei den übrigen Molekülen. Bei den Hydrochinonderivaten findet eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen statt, der hier allerdings weniger ausgeprägt ist als im UV/VIS-Spektrum. Eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge zu niedrigerer Energie kann auch beim 1,4-Di-(4-hydroxy) phenethylbenzol beobachtet werden. Es ist offensichtlich, daß durch Modifikation der Substituenten der Distyrylbenzolderivate sowohl Absorptions als auch Fluoreszenzmaxima verschoben werden können. In Tabelle 6.2 sind die Fluoreszenz- und Anregungsmaxima der Substanzen aufgeführt, Abbildungen der Fluoreszenzspektren finden sich in Fig.6.3 und Fig.6.4.

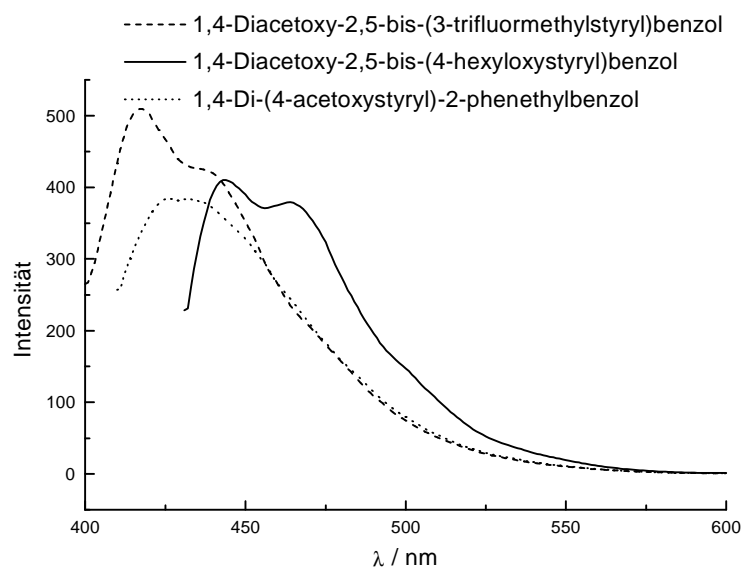


Fig. 6.3: Fluoreszenzspektren der acetylierten Distyrylbenzolderivate

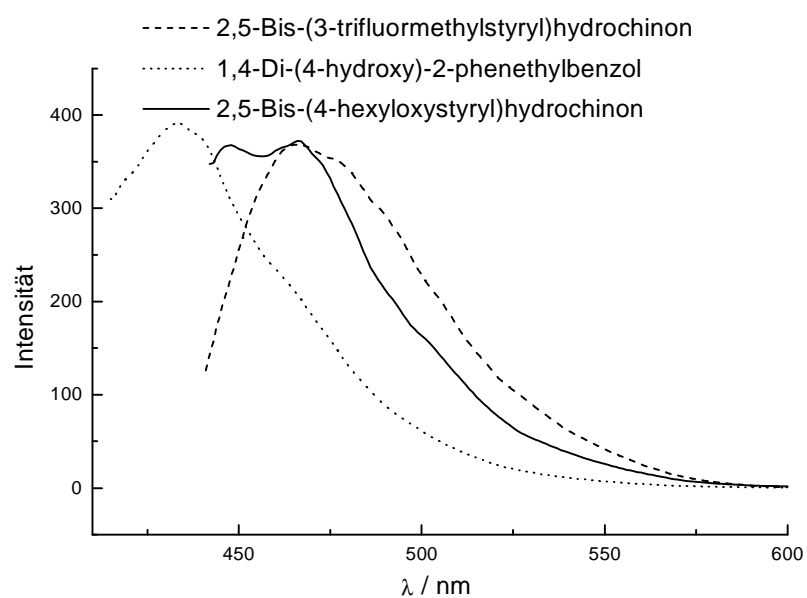


Fig. 6.4: Fluoreszenzspektren der Hydrochinonderivate und von 1,4-Di-(4-hydroxy)-2-phenethylbenzol



## 7. Charakterisierung

Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte durch IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektroskopie. Außerdem wurden von allen Verbindungen Elementaranalysen angefertigt und der Schmelzpunkt bestimmt. Exemplarisch soll hier nun ein IR,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Distyrylbenzolderivates diskutiert werden.

### 7.1 Charakterisierung von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol

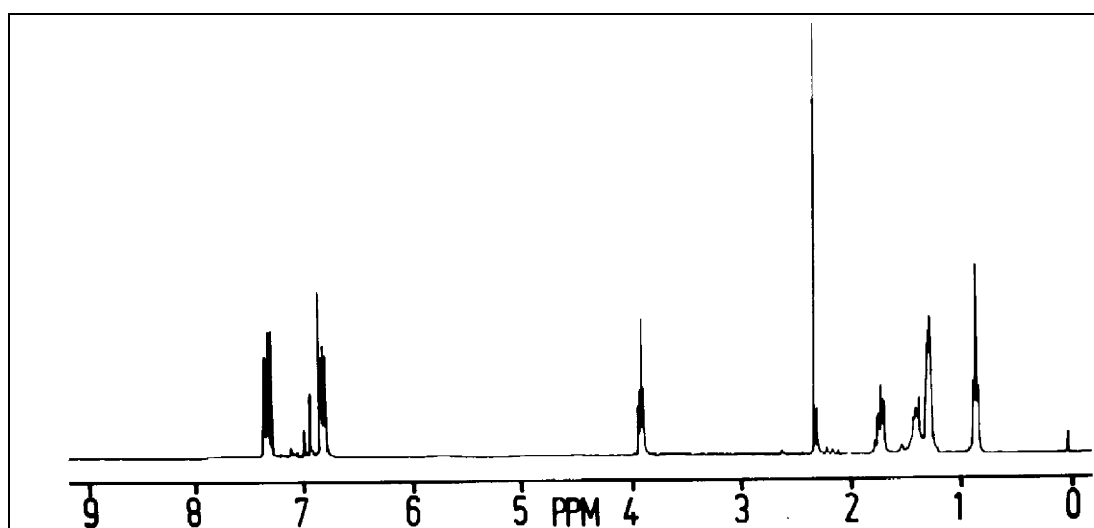
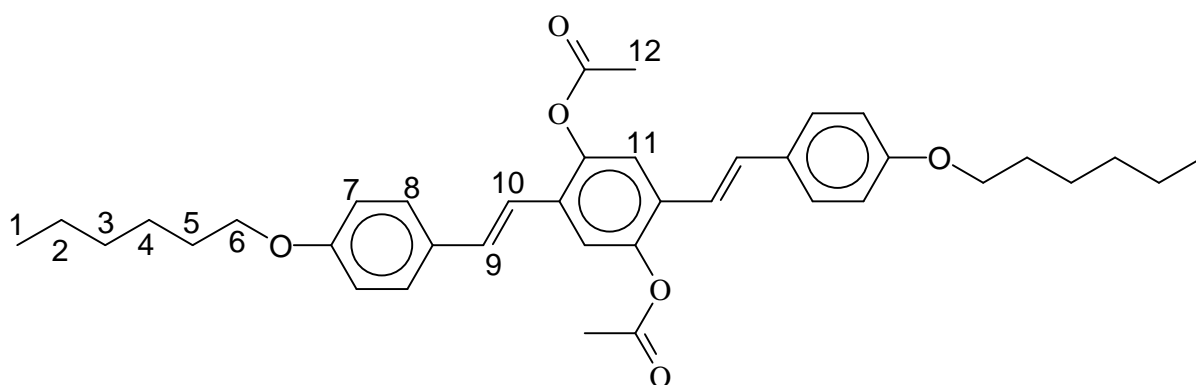


Fig. 7.1.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol ( $\text{CDCl}_3$ )

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Methylprotonen sowie die Methylenprotonen nahe der Ethergruppe bei 1,7 und 3,93 ppm gut zu erkennen. Diese erscheinen durch den -I-Effekt des Sauerstoffatoms tieffeldverschoben. Auch die Methylgruppe der Acetatfunktion erhält einen Tieffeld-Shift und erscheint daher bei 2,3 ppm. Die olefinischen und aromatischen Protonen

erscheinen in einem Multipllett von 6,7 bis 7,4 ppm. Da die Signale sich überlappen, sind weitergehende Aussagen über diese Protonen nicht möglich.

Tab. 7.1.1: Signalzuordnung zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0,87	t (H 1)	$^3J_{\text{H-H}} = 6,03$	Methylprotonen
1,2-1,5	m (H2-H4)	-	Methylenprotonen
1,7	dt (H 5)	$^3J_{\text{H-H}} = 6,49$	Methylenprotonen
2,3	s (H 12)	-	Acetat- $\text{CH}_3$
3,93	t (H 6)	$^3J_{\text{H-H}} = 6,58$	Methylenprotonen $\text{CH}_2\text{-O}$
6,7-7,4	m (H 7- H 11)	-	$\text{H}_{\text{olef.}}$ , $\text{H}_{\text{arom}}$

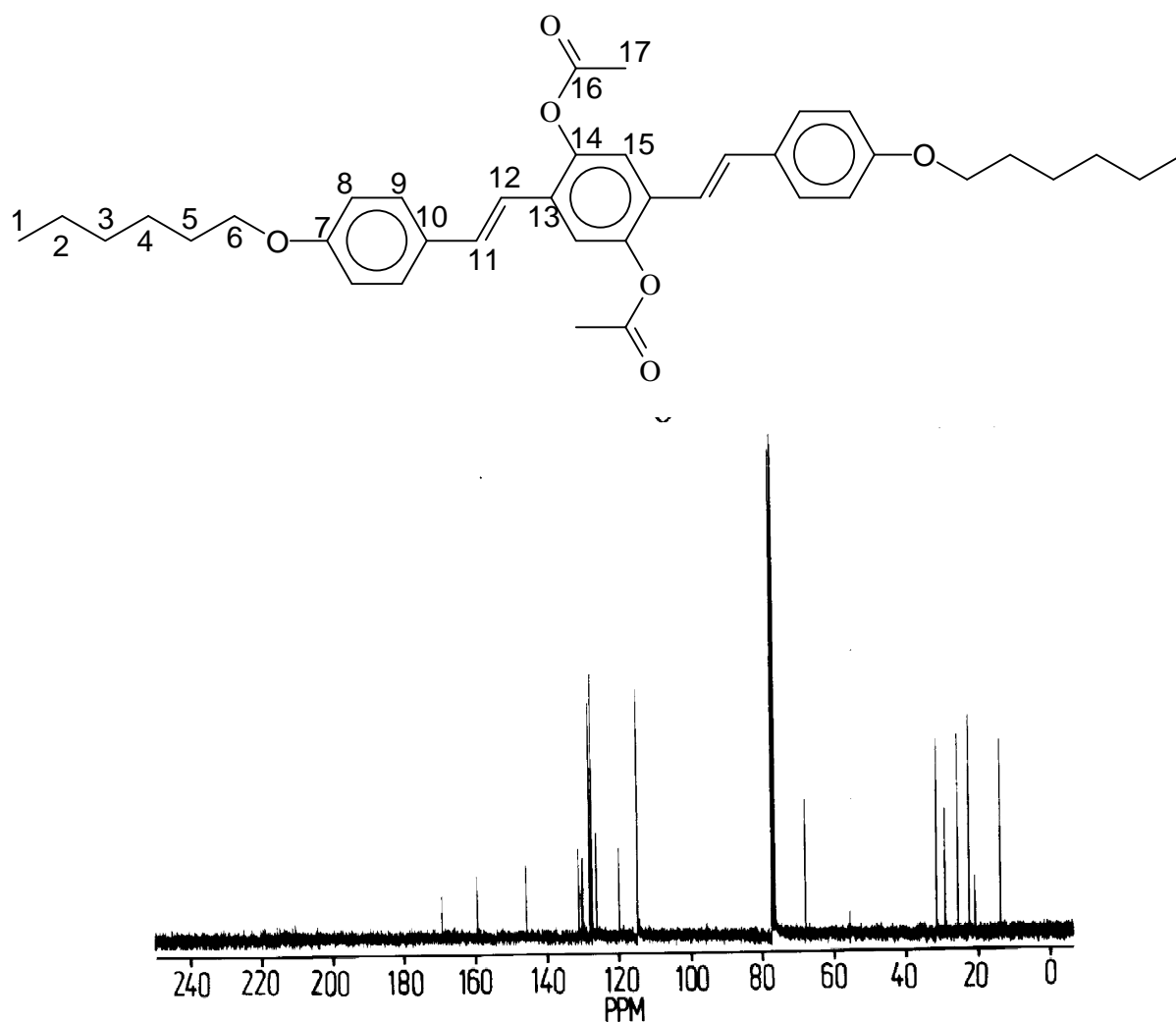


Fig. 7.1.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol ( $\text{CDCl}_3$ )

Tab. 7.1.2: Signalzuordnung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)benzol, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

$\delta/\text{ppm}$	Multiplizität	Zuordnung
14,0	s (C 1)	Methyl- $\text{CH}_3$
20,9	s (C 17)	Methyl- $\text{CH}_3$
22,6	s (C 2)	Methylen- $\text{CH}_2$
25,7	s (C 4)	Methylen- $\text{CH}_2$
29,2	s (C 5)	Methylen- $\text{CH}_2$
31,6	s (C 3)	Methylen- $\text{CH}_2$
68,1	s (C 6)	Methylen- $\text{CH}_2$
114,7	s (C 8)	$\text{C}_{\text{arom}}$
119,8	s (C 15)	$\text{C}_{\text{arom}}$
126,1	s (C 11)	$\text{C}_{\text{olef}}$
127,3	s (C 12)	$\text{C}_{\text{olef}}$
127,9	s (C 9)	$\text{C}_{\text{arom}}$
130,0	s (C 10)	$\text{C}_{\text{arom}}$
131,1	s (C 13)	$\text{C}_{\text{arom}}$
145,7	s (C 14)	$\text{C}_{\text{arom}}$
159,3	s (C 7)	$\text{C}_{\text{arom}}$
169,1	s (C 16)	Carbonylkohlenstoffatom

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind durch die Symmetrie der Verbindung 17 Signale zu erkennen. Die aliphatischen Kohlenstoffatome liegen bei einer Verschiebung von  $< 70\text{ ppm}$ . Die Signale der Methylgruppe bei  $20,9\text{ ppm}$  und des Carbonylkohlenstoffatoms bei  $169,1\text{ ppm}$  sind für die Carbonylgruppe charakteristisch und lassen zusammen mit den Banden der Carbonylgruppe eine Aussage über den quantitativen Verlauf der nachfolgenden Decarboxylierung zu.

Im Infrarotspektrum ist die starke Carbonylbande bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen und weist auf die Anwesenheit der Acylgruppe hin. Bei  $963\text{ cm}^{-1}$  zeigt die C-H-Deformationsschwingung, die für trans-Doppelbindungen charakteristisch ist, daß das Produkt in der all-trans Konfiguration vorliegt, denn Banden für cis-Doppelbindungen ( $690\text{ cm}^{-1}$ ) sind nicht vorhanden. Die ausgeprägten C-O-Valenzschwingungen rühren von der Acylgruppe und der Hexyloxyfunktion her. Siehe auch Fig. 7.1.3.

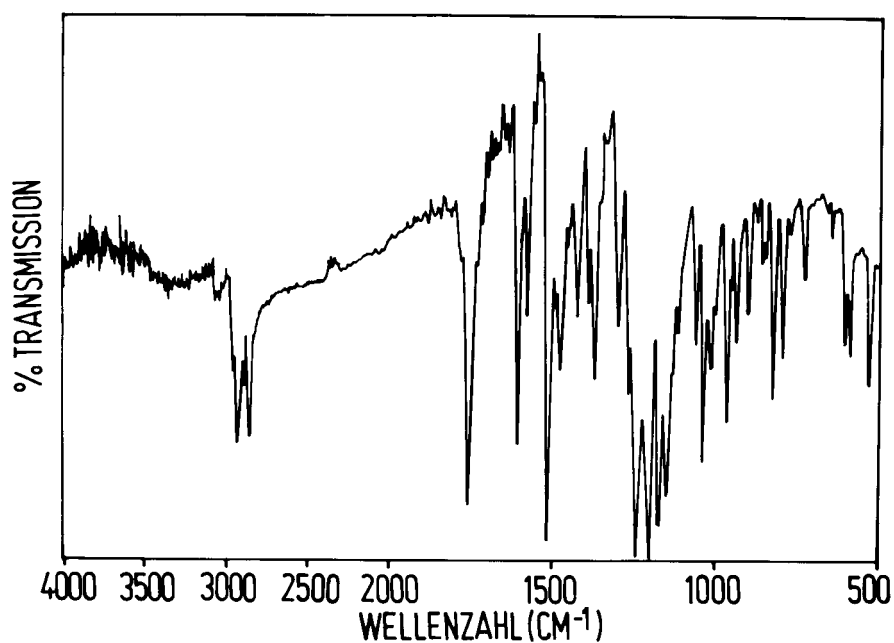


Fig. 7.1.3: IR-Spektrum von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol (KBr)

Tab. 7.1.3: Infrarotspektroskopische Daten von 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol (KBr)

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
3041	w	arom. C-H-Valenzschwingung
2929, 2853	m	aliph. C-H-Valenzschwingung
1755	sst	C=O-Valenzschwingung
1604, 1513	w, sst	C=C-Valenzschwingung
1241, 1199, 1174	sst	C-O-Valenzschwingung
963	m	C-H-Def.schw. d. Trans-Doppelbindung
823	m	1,4-Disubstitution am Aromaten

## 7.2. Charakterisierung von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyl)hydrochinon

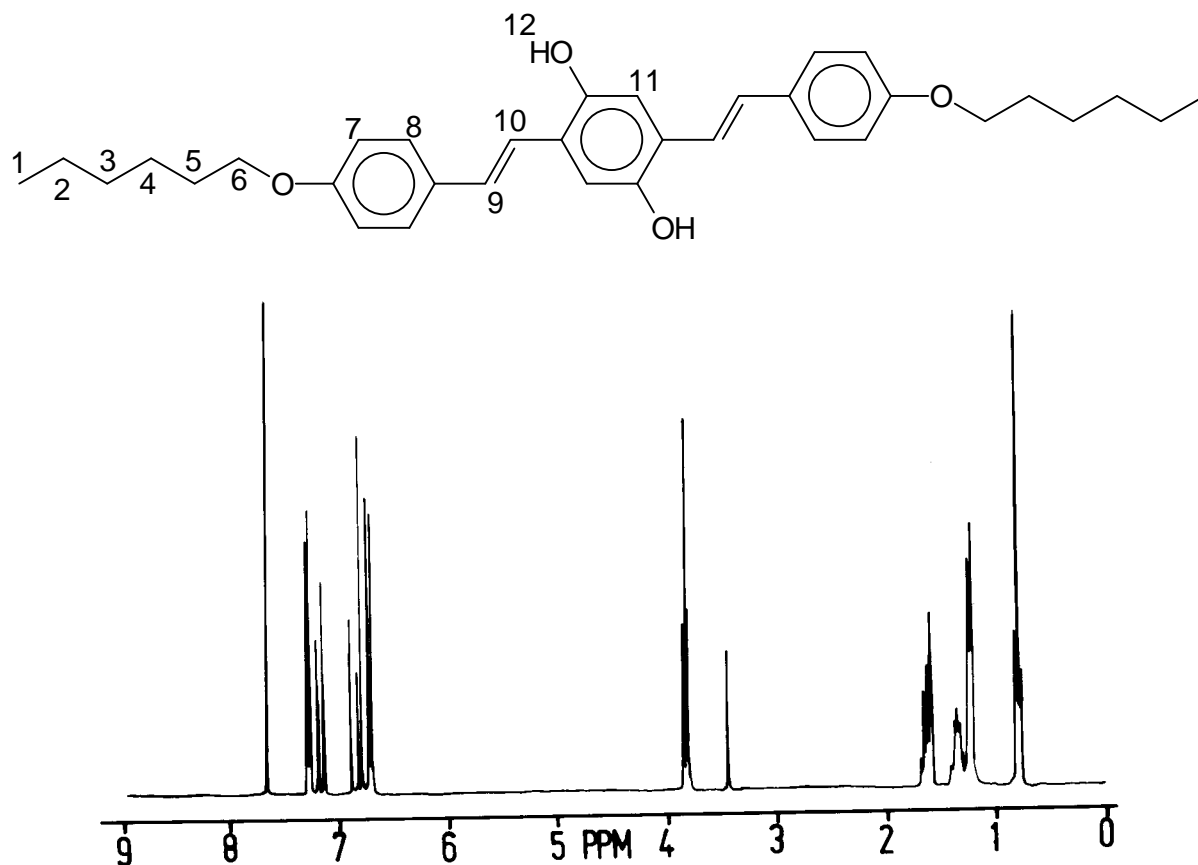


Fig. 7.2.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyl)hydrochinon ( $\text{THF-d}_8$ )

Tab. 7.2.1: Signalzuordnung zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyl)hydrochinon, gemessen in  $\text{THF-d}_8$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0,88	t (H 1)	$^3J_{\text{H-H}} = 7,1$	Methylprotonen
1,2-1,5	m (H2-H4)	-	Methylenprotonen
1,6	dt (H 5)	$^3J_{\text{H-H}} = 6,8$	Methylenprotonen
3,84	t (H 6)	$^3J_{\text{H-H}} = 6,6$	Methylenprotonen $\text{CH}_2\text{-O}$
6,7-7,3	m (H 7-H 11)	-	$\text{H}_{\text{olef.}}$ , $\text{H}_{\text{arom.}}$
7,76	s (H12)	-	Hydroxylprotonen

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyl)hydrochinon sind die Signale der Methylprotonen bei 0,88 ppm, die Signale der Methylenprotonen bei 1,6 und 3,84 ppm und die

Signale der Hydroxylprotonen bei 7,76 ppm gut zu erkennen. Eine Zuordnung der Signale der aromatischen und olefinischen Protonen ist wegen der Überlappung nicht möglich. Da das Spektrum mit deuteriertem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel aufgenommen wurde ist das Signal der Methylenprotonen bei 1,6 von einem Lösungsmittelsignal teilweise überlappt, das zweite Signal des Lösungsmittels findet sich bei 3,47 ppm.

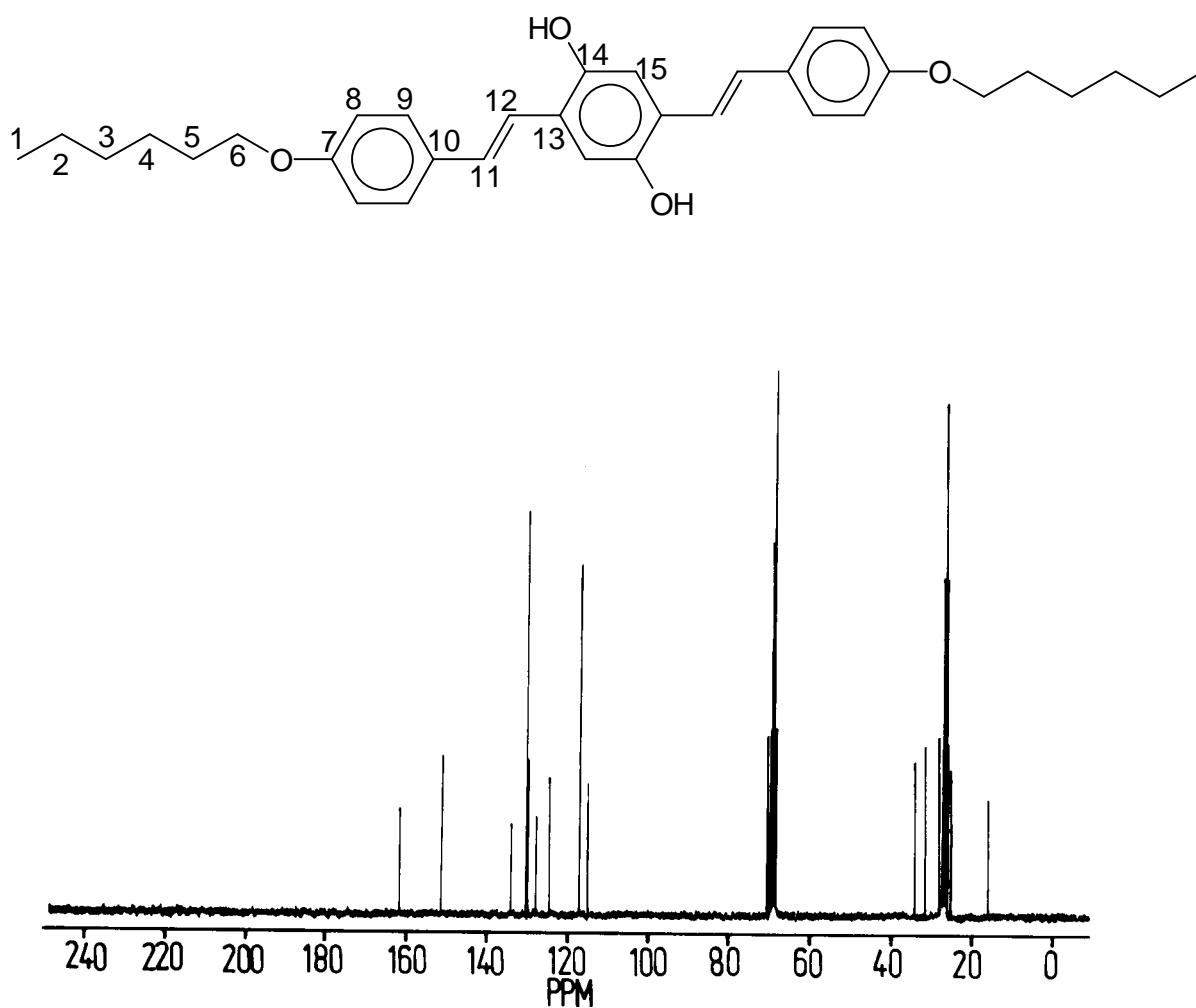


Fig. 7.2.2.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon (THF- $\text{d}_8$ )

Tab. 7.2.2: Signalzuordnung zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystryl)hydrochinon, gemessen in  $\text{THF-d}_8$

$\delta/\text{ppm}$	Multiplizität	Zuordnung
16,1	s (C 1)	Methyl- $\text{CH}_3$
25,3	s (C 2)	Methylen- $\text{CH}_2$
28,4	s (C 4)	Methylen- $\text{CH}_2$
32,1	s (C 5)	Methylen- $\text{CH}_2$
34,3	s (C 3)	Methylen- $\text{CH}_2$
70,4	s (C 6)	Methylen- $\text{CH}_2$
114,7	s (C 15)	$\text{C}_{\text{arom}}$
117,1	s (C 8)	$\text{C}_{\text{arom}}$
124,1	s (C 13)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,5	s (C 11)	$\text{C}_{\text{olef}}$
129,7	s (C 9)	$\text{C}_{\text{arom}}$
129,9	s (C 12)	$\text{C}_{\text{olef}}$
133,6	s (C 10)	$\text{C}_{\text{arom}}$
151,1	s (C 14)	$\text{C}_{\text{arom}}$
161,5	s (C 7)	$\text{C}_{\text{arom}}$

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind durch die Symmetrie der Verbindung 15 Signale zu erkennen. Das Fehlen der charakteristischen Signale der Methylgruppe bei 20,9 ppm und des Carbonylkohlenstoffatoms bei 169,1 ppm weisen auf den quantitativen Verlauf der Deacetylierung hin.

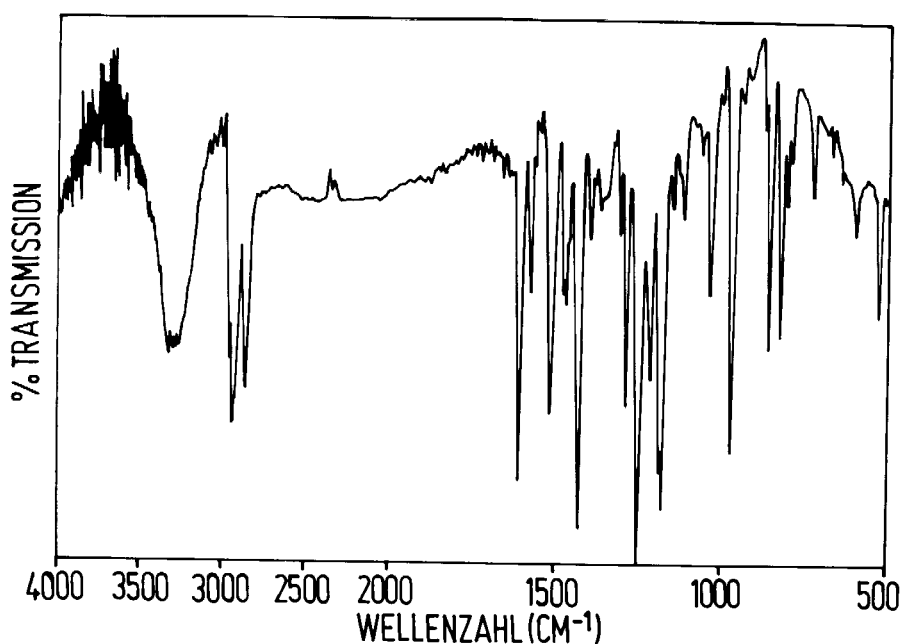


Fig. 7.2.3: Infrarotspektrum von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon

Tab. 7.2.3: Infrarotspektroskopische Daten von 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon (gemessen als KBr-Preßling)

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
3320	s	O-H-Valenzschwingung
2934	s	arom. C-H-Valenzschwingung
2855	s	aliphat. C-H-Valenzschwingung
1605	s	C=C-Valenzschwingung
1513	m	C=C-Valenzschwingung
1427	s	aliphat. C-H-Deformationsschwingung
1243, 1184	sst	C-O-Valenzschwingung
971	s	C-H-Def.schw. d. trans-Doppelbindung
855, 821	m	1,4-Disubstitution am Aromaten

Im Infrarotspektrum (Fig. 7.2.3) ist deutlich die Bande der Hydroxylgruppen bei  $3320 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das gleichzeitige Fehlen der Carbonylbande bei  $1760 \text{ cm}^{-1}$  spricht für die quantitative Entfernung der Acetylgruppe. Von Bedeutung ist weiterhin die C-H-Deformationsschwingung der trans-Doppelbindung bei  $971 \text{ cm}^{-1}$ .

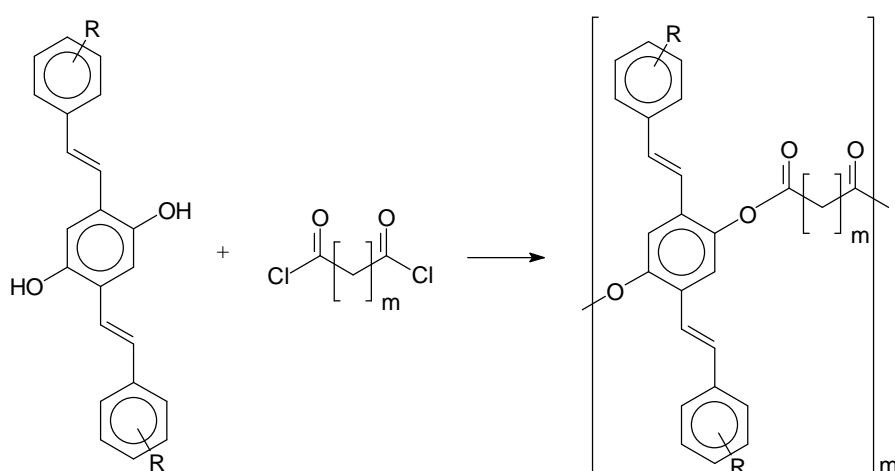


## C Synthese und Charakterisierung von araliphatischen Polyestern mit $\pi$ -konjugierten Segmenten

### 1. Polymersynthese

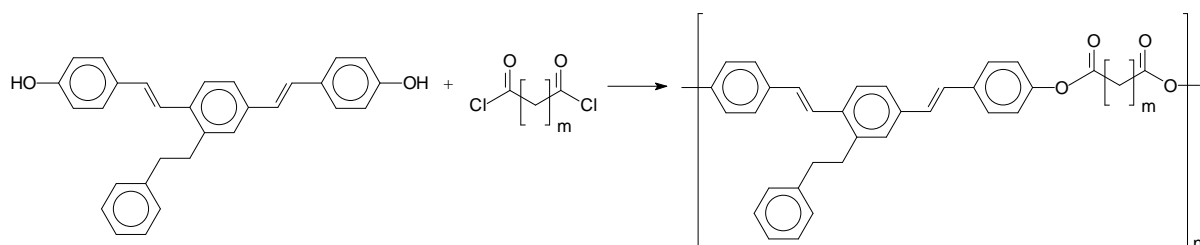
2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon, 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon und 1,4-Di-(4-hydroxystyryl)-2-phenethylbenzol wurden mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden zu araliphatischen Polyestern umgesetzt. (Schema 1.1 und 1.2)

Schema 1.1.



R	m-CF <sub>3</sub>	m-CF <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
m	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	7	7	8
Abkürzung	CC	C7	H7	H8

Schema 1.2.



m	7	8	10
Abkürzung	E7	E8	E10

Die synthetisierten Polyester sollten als verarbeitbare Alternativen zu bisher bekannten Polymeren eingesetzt werden. Da bereits bekannte Polyester mit m-

Trifluormethylsubstituenten besondere Stabilität aufwiesen<sup>34</sup>, sollte an Polyestern mit 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon als Chromophoreinheit der Einfluß auf die Stabilität untersucht werden. Zur Erzeugung flüssigkristalliner Eigenschaften wurde der Einfluß von 2,5-Bis-(4-hexyloxystryl)hydrochinon als Diolkomponente untersucht. Die Herstellung flüssigkristalliner Polyester unter Verwendung von 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)biphenyl ist bereits bekannt. Die Einführung einer Ethylgruppe zwischen die zwei Phenylreste des Biphenylstrukturelementes dienten der Untersuchung der Änderung der thermischen Eigenschaften da ein Absinken der Glas temperatur zu erwarten ist. Außerdem ermöglicht die Untersuchung der Polyester von 1,4-Di-(4-hydroxystyryl)phenethylbenzol eine Aussage ob es auf diese Weise möglich ist, die smektische Phase der Polyester von 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)-biphenyl so stark zu stören, daß eine nematische flüssigkristalline Phase zu beobachten ist. Die Polyester wurden in einer Lösungspolymerisation aus den entsprechenden aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden mit den Diolen hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Xylol verwandt. Der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wurde durch einen Inertgasstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die erhaltenen Polymere wurden nach Ende der Reaktion in Methanol ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

## 2. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie

Zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens wurden 0,4%ige (Gew.%) Lösungen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan hergestellt. Die Polymere sind bis auf die Polymere CC und C7 vollständig löslich, von CC und C7 konnten nur 0,2%ige Lösungen hergestellt werden. Bis auf diese Polymere waren alle Übrigen auch in Chloroform bis zu einer Konzentration von 2 Gewichtsprozent löslich. Diese Polyester lösten sich außerdem in siedendem Toluol und Xylol, schlecht jedoch in Tetrahydrofuran und Aceton. Mit Hilfe der Viskosimetrie wurden die inhärenten Viskositäten bestimmt, die in Tab. 2.1 aufgeführt sind

$$\eta_{\text{inh}} = \ln(t/t_0) / c$$

$\eta_{\text{inh}}$  = inhärente Viskosität,  $t_0$  = Laufzeit des Lösungsmittels,  $t$  = Laufzeit der Lösung,  $c$  = Konzentration der Lösung in g/dl

Tab.2.1: Inhärente Viskositäten der synthetisierten Polyester (gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan bei 25° C), c=0,75 g/dl

Polyester	$\eta_{inh}^{25^{\circ}C} / dl \cdot g^{-1}$
CC	0,15
C7	0,10
H7	0,09
H8	0,10
E7	0,17
E8	0,27
E10	0,16

### 3. Thermische Untersuchungen

Zur Überprüfung der thermischen Beständigkeit und des Abbauverhaltens wurde die Thermogravimetrie eingesetzt. Hierzu wurden Proben in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 80 °C unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 20 °C/min erhitzt. Die Auftragung der Temperatur gegen das Probengewicht läßt eine Beurteilung der thermischen Stabilität des Polymers zu, wobei Vernetzung jedoch nicht erfaßt wird. Charakteristisch sind der 5%ige Abbau, also der Punkt an dem das Gewicht der Probe nur noch 95% des Ausgangsgewichtes beträgt und die Temperatur bei der die differenzierte Kurve ein Minimum durchläuft (maximaler Gewichtsverlust). Der 5%ige Abbau gibt die maximale thermische Belastbarkeit der Substanz an. Die Auftragungen sind im Anhang abgebildet.

Tab. 3.1: Abbautemperaturen der araliphatischen Polyester ( $T_{5\%}$  = 5%iger Gewichtsverlust,  $T_{max}$  = maximaler Gewichtsverlust; Heizrate 20 °C/min unter Stickstoff)

Polyester	$T_{5\%} / ^{\circ}C$	$T_{max} / ^{\circ}C$
CC	352	397
C7	387	438
H7	337	442
H8	353	456
E7	393	463
E8	383	476
E10	376	475

Alle Polyester zeigen einen einstufigen Abbau zwischen 390 und 475 °C und besitzen eine ähnliche thermische Belastbarkeit.

Tab. 3.2: Glasktemperaturen und Schmelzpunkte der Polyester ( $T_g$ = Glasktemperatur,  $T_m$  = Schmelzpunkt); die DSC-Kurven sind im Anhang abgebildet.

Polyester	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	LC/ °C
CC	92	-	-
C7	70	223	-
H7	6	126	-
H8	-1,7	-	-
E7	38	-	95-156
E8	45	-	90-150
E10	20	-	55-125

Die fluorierten Polymere besitzen die höchsten Glasktemperaturen, was durch die Struktur mit lediglich einer wenig sperrigen Trifluormethylgruppe durchaus zu erwarten ist. Gleiches gilt für die Schmelztemperaturen. Die Glasktemperaturen und Schmelzpunkte der Polymere, die einer Hexyloxygruppe tragen, liegen niedriger als die der anderen Polyester. Verglichen mit ähnlichen Polyestern, die mit einer tert.-Butylgruppe versehen sind<sup>44</sup>, liegen die Glasktemperaturen und Schmelzpunkte deutlich niedriger.

Die DSC-Kurven von H7 und C7 weisen vor der Schmelzendotheimer einen exothermen Übergang auf, der auf einen Rekristallisationsvorgang hindeutet.

Bei den Polymeren E7-E10 befindet sich das Arylvinylensegment vollständig innerhalb der Hauptkette. Alle diese Polyester zeigen eine flüssigkristalline Phase, die beim Abkühlen unterhalb der Glasktemperatur eingefroren wird, der Ordnungszustand bleibt also erhalten.

Die Glas- und Schmelztemperaturen dieser Polyester liegen im Vergleich mit Polyestern, bei denen die Polyarylvinyleneinheit mit dem Phenylsubstituenten direkt verbunden ist<sup>34</sup>, 20 bis 60 °C niedriger. Ähnliches ist bei dem Temperaturbereich zu beobachten, in dem eine stabile flüssigkristalline Phase erzeugt werden kann. Die erwartete Absenkung der Übergangstemperaturen, die vorher bei PPX-Derivaten festgestellt wurde<sup>45</sup>, konnte also auch hier beobachtet werden. Die gegenüber dem Polyester E7 erhöhte Glasktemperatur von E8 kann durch den odd-even-Effekt<sup>46</sup> erklärt werden, der bei den hier dargestellten Polyestern aufgrund der geringeren Temperaturdifferenzen weniger ausgeprägt ist.

#### 4. Polarisationsmikroskopie

Von allen Polymeren sind Filme hergestellt worden, die polarisationsmikroskopisch untersucht wurden. E7, E8 und E10 zeigten Doppelbrechung und die Ausbildung von Schlierentexturen, die jedoch keine eindeutige Aussage über die LC-Phase erlaubten. Nach dem Abkühlen unterhalb der Glastemperatur blieben die Texturen erhalten. Die Polyester CC und C7 zeigten das gleiche thermische Verhalten wie bei den DSC-Messungen, beim Aufschmelzen konnte jedoch Vernetzung beobachtet werden. Es konnten keine Hinweise auf flüssigkristallines Verhalten gefunden werden. Die Polyester H7 und H8 zeigten ebenfalls keine Hinweise auf flüssigkristallines Verhalten. Diese Polyester vernetzten erst nach 40minütiger Beobachtung an der Luft im geschmolzenen Zustand bei 300 °C. Die Filme der Polyester CC und C7 sowie H7 und H8 erschienen klar. Die Polyester C7 und H7, die bei DSC-Untersuchungen einen exothermen Übergang aufwiesen, zeigten bei der Mikroskopie keinen Hinweis auf eine Rekristallisation.

#### 5. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen

Alle Polyester besitzen Absorptionsmaxima, welche sehr nahe an dem Maximum der Ausgangsfragmente (1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)benzol, 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystryl)benzol und 1,4-Di-(4-acetoxystyryl)-2-phenethylbenzol) liegen. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da weder die Spacerlänge noch die Einbettung in eine Polymermatrix auf die Absorptionsmaxima der eigentlichen Chromophore Einfluß haben sollte.

Tab. 5.1: Absorptionsmaxima der dargestellten Polyester

Polyester	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Wellenlänge $\lambda / \text{nm}$
C7	50047,3	343
CC	26286,9	348
H7	10892,9	366
H8	9194,4	367
E7	95897,4	350
E8	40354,2	348
E10	60933,3	350

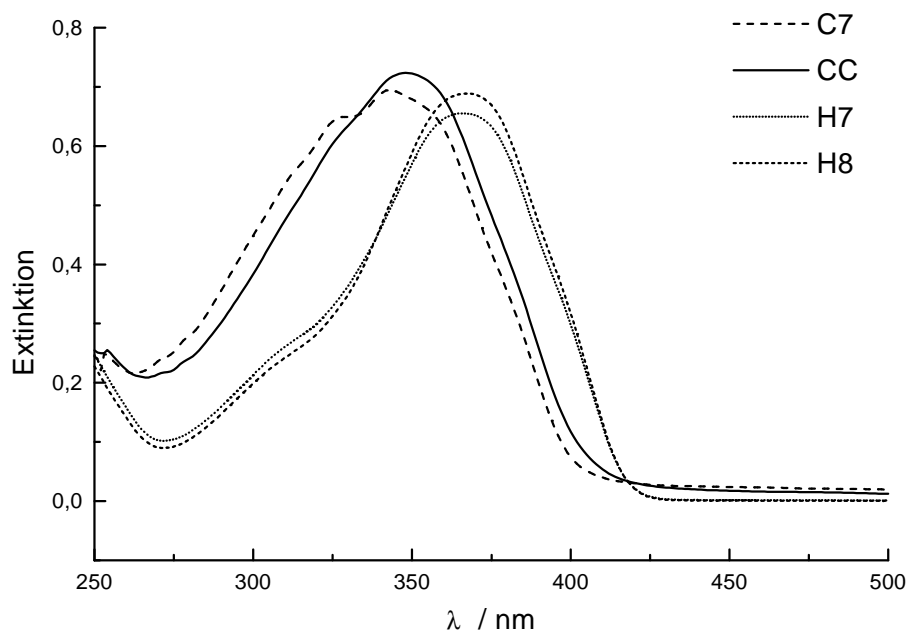


Fig. 5.1: UV/VIS-Spektren der Polymere C7, CC, H7 und H8, gemessen in Chloroform

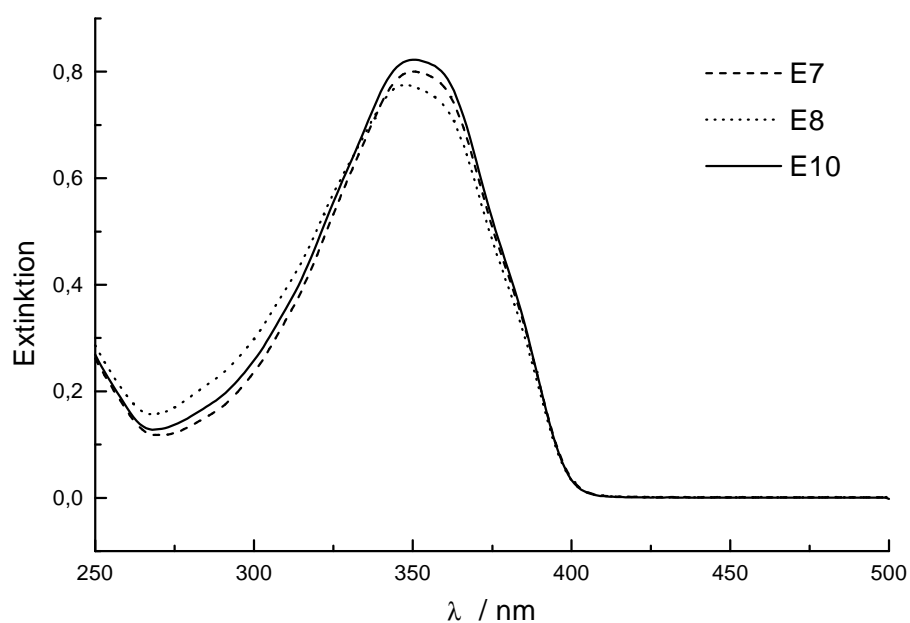


Fig. 5.2: UV/VIS-Spektren der Polymere E7, E8 und E10, gemessen in Chloroform

Gleiches gilt für die Fluoreszenzspektren. Auch hier ist erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung mit den Fluoreszenzmaxima der jeweiligen Ausgangsoligomere festzustellen.

Tab.5.2: Fluoreszenzspektren der dargestellten Polymere, gemessen in Chloroform.

Polyester	Anregungswellenlänge $\lambda$ / nm	Fluoreszenzmaximum $\lambda$ / nm
CC	313	420
C7	323	418
H7	417	443
H8	417	443
E7	401	421
E8	404	423
E10	403	422

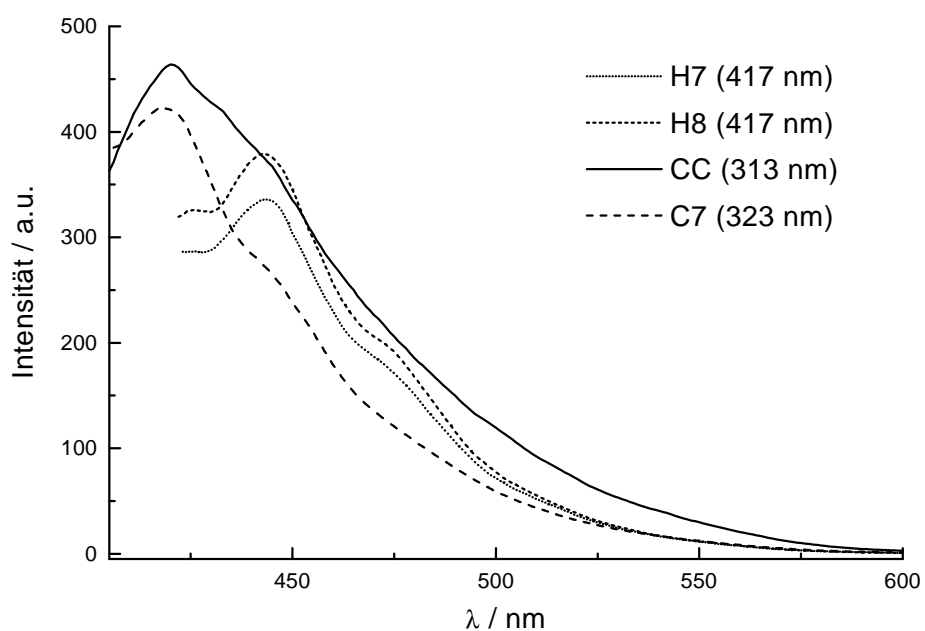


Fig. 5.3: Fluoreszenzspektren der Polymere H7, H8, CC und C7, gemessen in Chloroform. Die Anregungswellenlänge ist in Klammern angegeben.

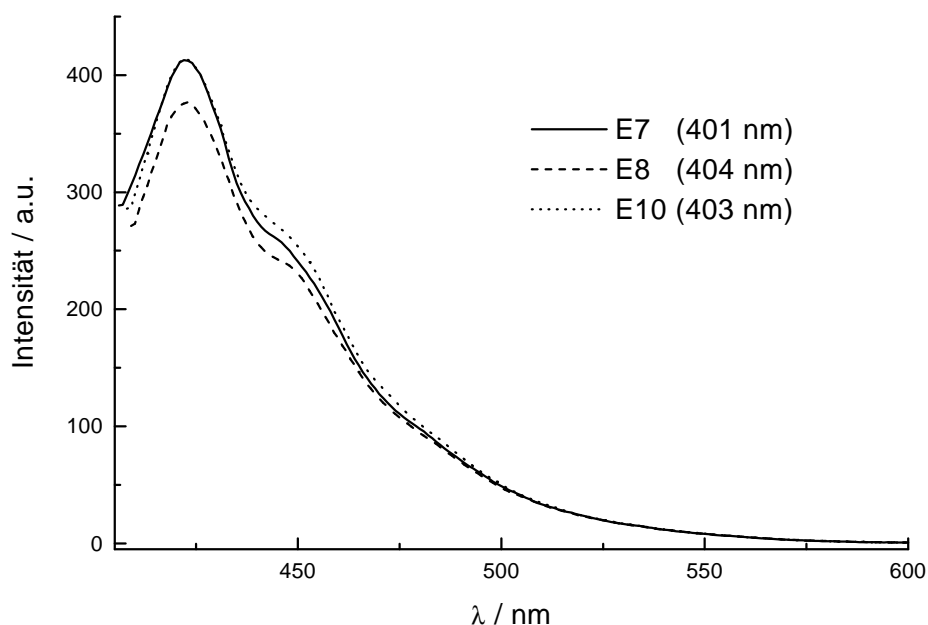


Fig. 5.3: Fluoreszenzspektren der Polymere E7, E8 und E10, gemessen in Chloroform. Die Anregungswellenlänge ist in Klammern angegeben.

## 6. Röntgenographische Untersuchungen

Das unerwartete thermische Verhalten der Polyester C7 und H7, die Hinweise auf Rekristallisation bei DSC-Messungen, die bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden konnten, gaben Anlaß zu weiteren Untersuchungen. Die Polymere wurden daher mit Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) untersucht. Die Untersuchung der thermisch unbehandelten Proben ergab keinerlei Hinweis auf teilkristallines Verhalten. Allerdings konnten durch Erwärmen der Proben bis zur Schmelze und anschließendes Abkühlen bei einer Abkühlrate von 20 °C/min Veränderungen der Weitwinkeldiffraktogramme beobachtet werden. Es zeigen sich breite Reflexe bei Winkeln, die sich nach Bragg<sup>47</sup> Abständen von etwa 450 pm und etwa 1000 pm zuordnen lassen. Diese Abstände sind charakteristisch für Strukturen mit zwei bzw. drei übereinander angeordneten Benzolringen. Durch molekulardynamische Simulationen und Kraftfeldrechnung wurde bereits gezeigt, daß Polymere dieser Struktur eine Tendenz zur stapelförmigen Anordnung der Chromophoreinheiten besitzen<sup>44</sup>. Die bestimmten Abstände belegen diese Strukturen.

Es ist also möglich durch geeignete thermische Behandlung eine höhere Ordnung zu erreichen. Diese Ordnung als teilkristallin zu bezeichnen wäre jedoch nicht korrekt, da es sich



nicht um scharfe, sondern um breite Reflexe handelt. Eine Zuordnung zu einem Winkel bzw. einem Abstand ist daher nicht möglich. Es handelt sich hier um Verteilungen scharfer Reflexe, also um nahe beieinanderliegende Reflexe mit nur geringfügig unterschiedlicher Lage. Daher kann es sich bei der Anordnung der Chromophoreinheiten nicht um eine regelmäßige Schichtstruktur handeln, sondern die Chromophore stapeln sich auf jeweils unterschiedliche, unregelmäßige Weise. Bestimmt man hier einen „Kristallisationsgrad“, so liegt dieser bei dem Polyester C7 bei 20%, bei H7 bei 40%. Eine Abbildung findet sich in Fig. 6.3, Diffraktogramme sind in Fig. 6.1 und 6.2 abgebildet.

Auch die übrigen Polyester wurden röntgenographisch untersucht, es ließ sich aber lediglich eine amorphe Morphologie feststellen. Die flüssigkristallinen Phasen der Polyester E7-E10 konnte auf diese Weise als nematische Phasen identifiziert werden. Es ist also möglich, die Polyester von von 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)biphenyl durch Modifikation, nämlich das Einführen von aliphatischen Spacern zwischen die Phenylreste des Biphenylstrukturelementes, nicht nur die Absenkung der Übergangstemperaturen zu erreichen, sondern die smektische LC-Phase soweit zu stören, daß es zur Ausbildung einer nematischen LC-Phase kommt.

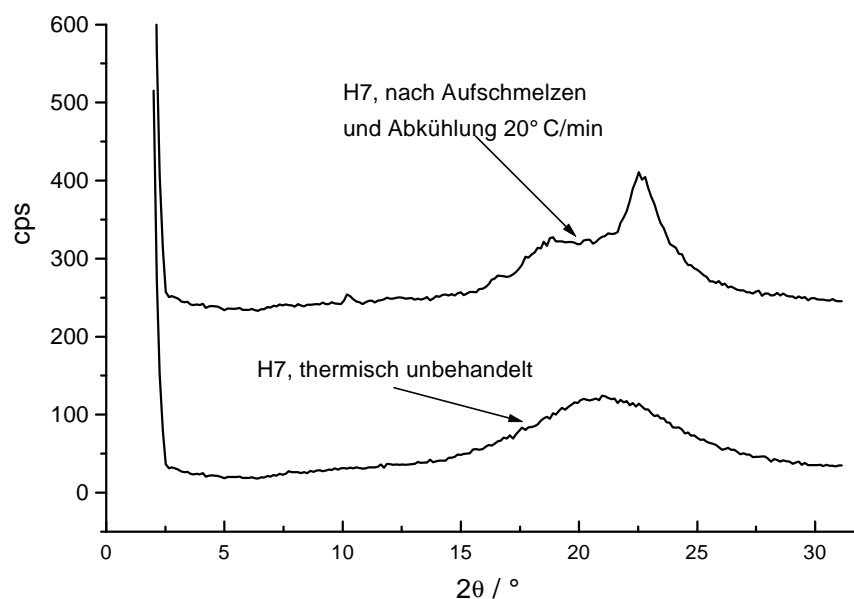


Fig. 6.1: WAXS von Polyester H7, thermisch unbehandelt und nach dem Aufschmelzen und Abkühlen mit einer Abkühlrate von 20 °C/min

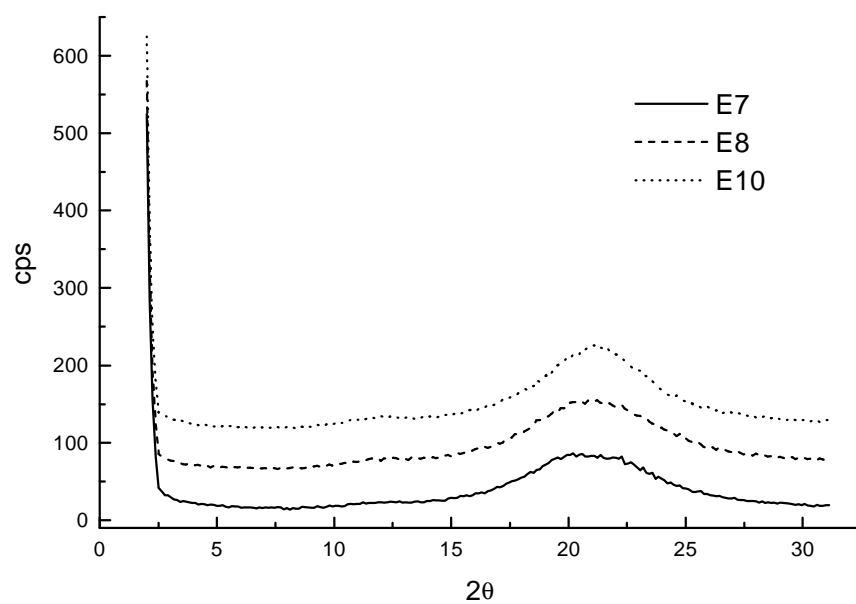


Fig. 6.2: WAXS der nematischen Polyester E7, E8 und E10, thermisch unbehandelt

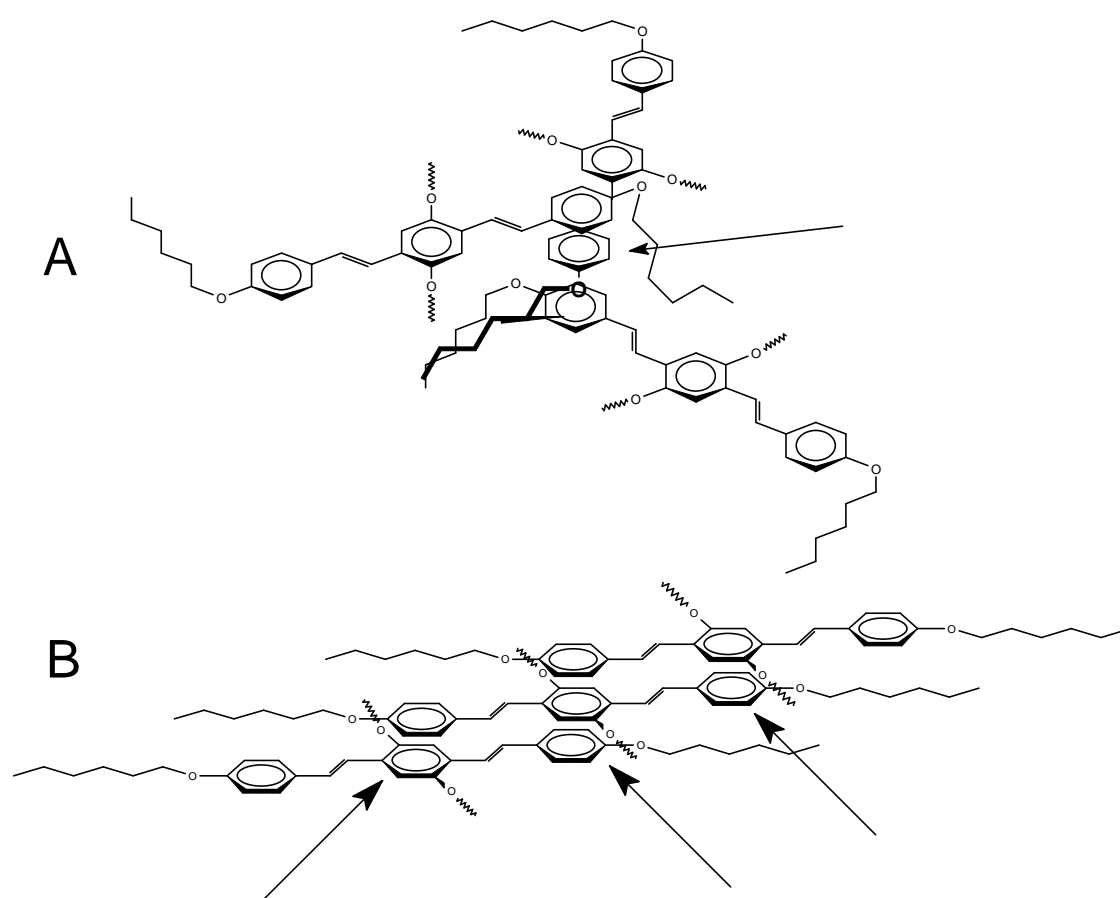


Fig. 6.3: Unterschiedliche Möglichkeiten der stapelförmigen Anordnung der Chromophoreinheiten

## 7. Charakterisierung

Alle Polymere wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie, Fluoreszenz- und UV/VIS-Spektroskopie, Elementaranalyse, Viskosimetrie sowie TGA und DSC charakterisiert. Die Polyester CC und C7 entzogen sich durch ihre schlechte Löslichkeit in dafür geeigneten Lösungsmitteln der NMR-Spektroskopie.

Exemplarisch sollen hier nun die IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy)styryl)phenylen)] (H7) diskutiert werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man deutlich die Signale der Methylgruppen der Hexyloxygruppen des Moleküls. Die Signalauflösung ist nicht ausreichend zur Bestimmung der Kopplungskonstanten und der Feinstruktur. Eine Zuordnung erfolgte daher aufgrund der chemischen Verschiebung.

Tab. 7.1: Signalzuordnung zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy)styryl) phenylen)] ( $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
0,83	t (H18)	Methylprotonen
1,2-1,8	m (H2-H6, H14-H17)	$\text{H}_{\text{aliph}}$
2,56	t (H1, H7)	$\text{H}_{\text{aliph}}$ , ben. zu Carboxylgruppe
3,87	t (H13)	$\text{H}_{\text{aliph}}$ , ben. zu O-Ph
6,7-7,3	m (H8-H12)	$\text{H}_{\text{arom}}$ , $\text{H}_{\text{olef}}$

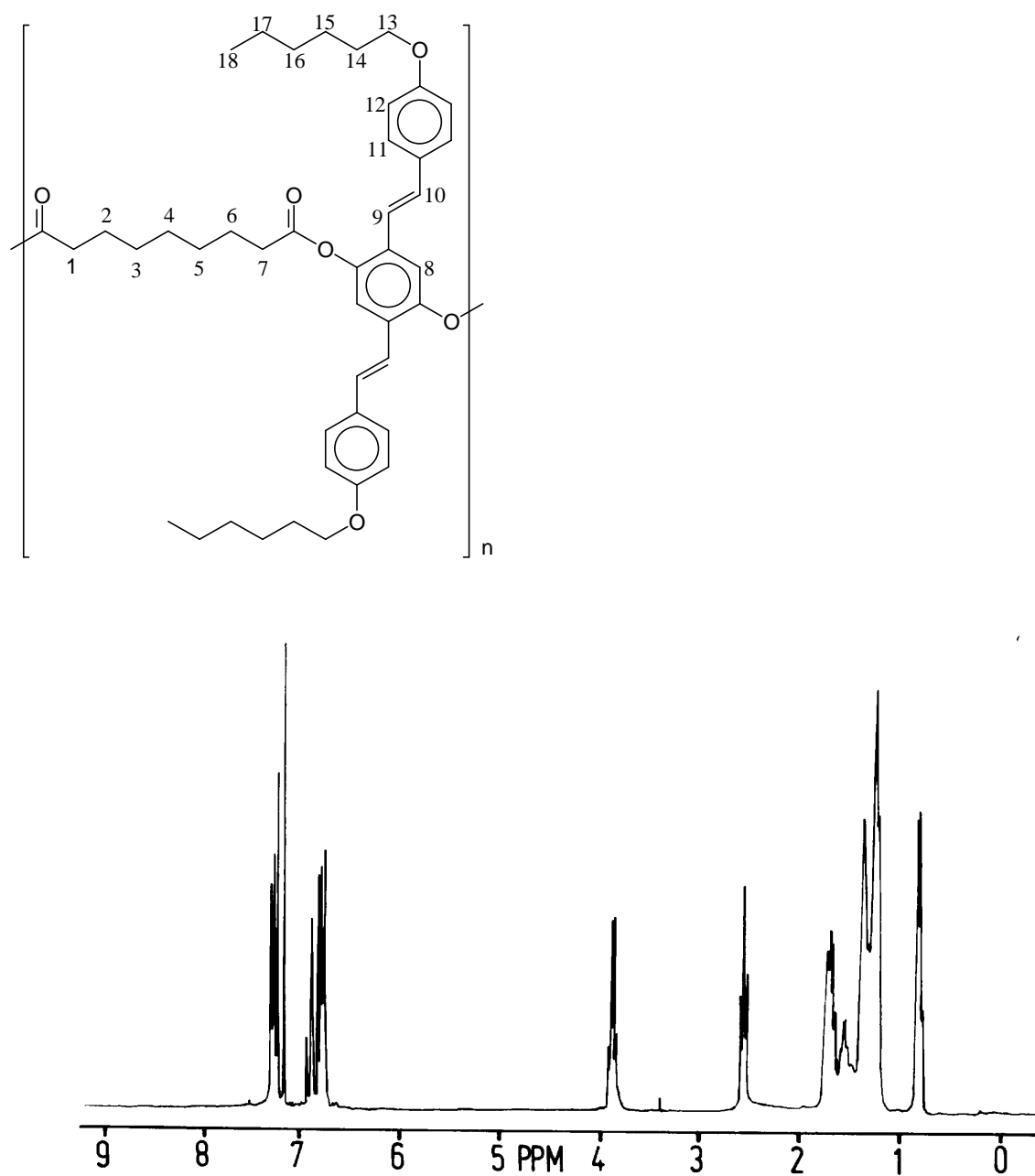
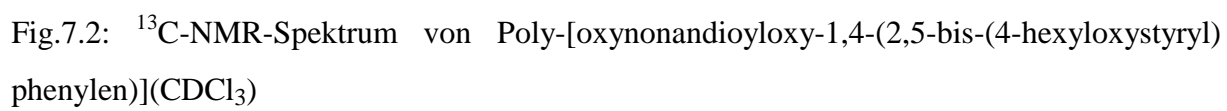


Fig.7.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl) phe-nylen)] ( $\text{CDCl}_3$ )



Tab. 7.2: Signalzuordnung zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxyphenyl) phenylen)], gemessen in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
14,1	s (C20)	Methyl- $\text{CH}_3$
22,6	s (C19)	Methylen- $\text{CH}_2$
24,3	s (C3)	Methylen- $\text{CH}_2$
25,1	s (C17)	Methylen- $\text{CH}_2$
25,8	s (C2)	Methylen- $\text{CH}_2$
29,1	s (C16)	Methylen- $\text{CH}_2$
29,3	s (C1)	Methylen- $\text{CH}_2$
31,6	s (C18)	Methylen- $\text{CH}_2$
34,4	s (C4)	Methylen- $\text{CH}_2$
68,2	s (C15)	Methylen- $\text{CH}_2$
114,8	s (C13)	$\text{C}_{\text{arom}}$
118,8	s (C7)	$\text{C}_{\text{arom}}$
119,9	s (C10)	$\text{C}_{\text{olef}}$
128,0	s (C12)	$\text{C}_{\text{arom}}$
129,7	s (C9)	$\text{C}_{\text{olef}}$
130,1	s (C8)	$\text{C}_{\text{arom}}$
131,1	s (C11)	$\text{C}_{\text{arom}}$
145,8	s (C6)	$\text{C}_{\text{arom}}$
159,4	s (C14)	$\text{C}_{\text{arom}}$
172,1	s (C5)	Carbonyl-C-Atom

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Methylgruppen und der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom der Etherfunktion gut zu erkennen. Das Signal der Carbonylgruppe bei 172,1 ppm zeigt, daß die Veresterungsreaktion stattgefunden hat.

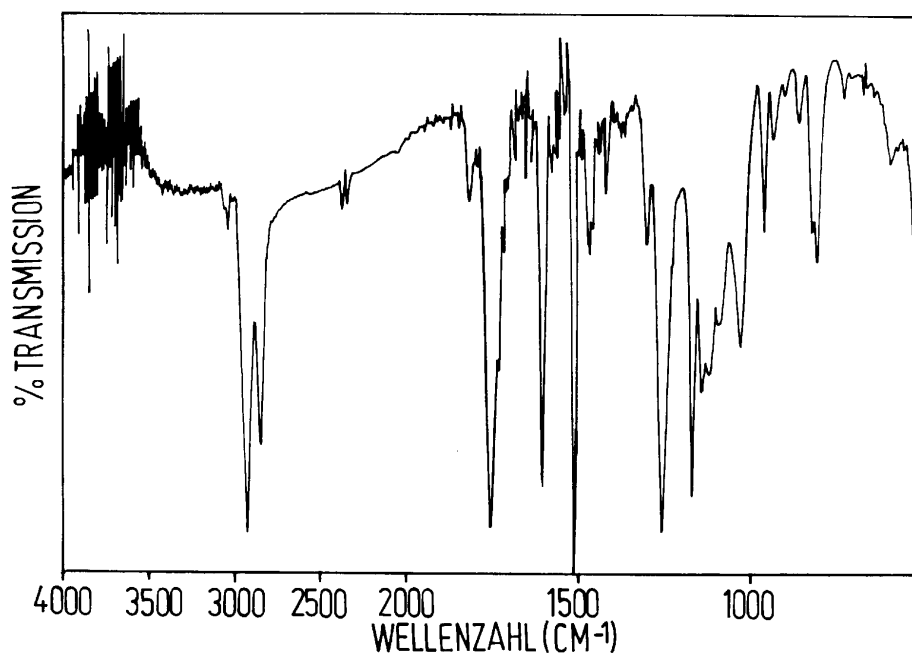


Fig. 7.3: Infrarotspektrum von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (gemessen als KBr-Preßling)

Tab.7.3: Infrarotspektroskopische Daten von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)]

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
3036	w	arom. C-H-Valenzschwingung
2927	sst	aliph. C-H-Valenzschwingung ( $\text{CH}_3$ )
2855	sst	aliph. C-H-Valenzschwingung ( $\text{CH}_2$ )
1755	sst	C=O-Valenzschwingung
1604	s	C=C-Valenzschwingung
1513	sst	C=C-Valenzschwingung
1259, 1173	s	C-O-Valenzschwingung
1140, 1027	m	C-O-Valenzschwingung
960	w	C-H-Def.-Schw. D. trans-Doppelbindung
804	w	1,4-Disubstitution am Aromaten

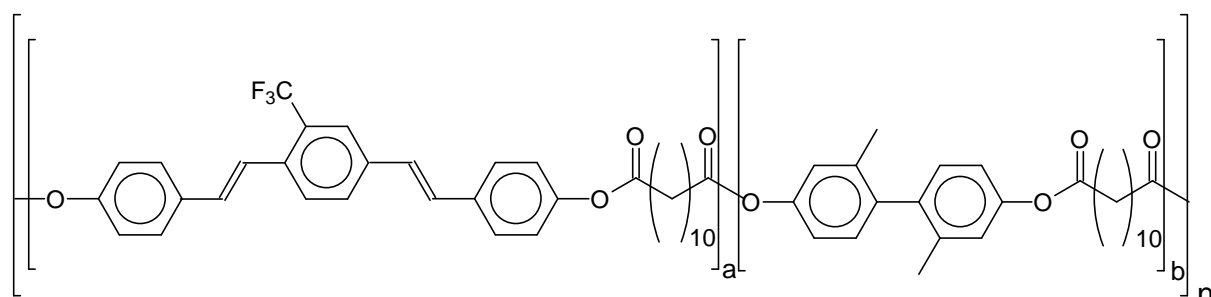
Im Infrarotspektrum zeigt der Polyester typische Banden für die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen der Carbonsäure bei  $2855 \text{ cm}^{-1}$  und für die Methylgruppen der Hexyloxyfunktion bei  $2927 \text{ cm}^{-1}$ . Gut zu erkennen sind die C=O-Valenzschwingung der

Estercarbonylgruppe bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  und die C-H-Valenzschwingung der trans-Doppelbindung bei  $960\text{ cm}^{-1}$ .

## D. Strukturmodifizierte Polyester mit von 1,4-Bis(4-hydroxystyryl)trifluormethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl als Diolkomponenten

Die Stabilität von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] und die Ausbildung einer smektischen flüssigkristallinen Phase sind bekannt<sup>21</sup>. Insbesondere die hohe Stabilität macht dieses Polymer für eine Anwendung in lichtemittierenden Dioden potentiell interessant, allerdings entzieht es sich durch seine schlechte Löslichkeit der üblichen Verarbeitung mittels Spincoating. Aus diesem Grund ist die Erhöhung der Löslichkeit von Interesse. Als flüssigkristallines Polymer ist es außerdem potentiell befähigt, durch Orientierung polarisierte Elektrolumineszenz zu zeigen<sup>48</sup>. Höhere Orientierungsgrade lassen sich allerdings mit nematischen flüssigkristallinen Verbindungen erreichen. Das Ziel der Herstellung eines thermisch stabilen, löslichen Polymers, welches eine nematische flüssigkristalline Phase zeigt, sollte durch Strukturmodifikation der ursprünglichen Verbindung erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde eine zweite Diolkomponente, 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, als Comonomer verwandt. (Schema 1). Die verdrehte Biphenyleinheit soll in unterschiedlichen Verhältnissen zum Chromophor in die Polymerkette eingebaut werden. Hierdurch sollen sowohl die Löslichkeit des Copolymers erhöht als auch die Ordnung der flüssigkristallinen Phase insoweit gestört werden, daß sich nicht mehr eine smektische, sondern eine weniger geordnete nematische Phase ausbildet. Eine Absenkung der Übergangstemperaturen ist ebenfalls zu erwarten.

Schema 1: Struktur der Copolymere



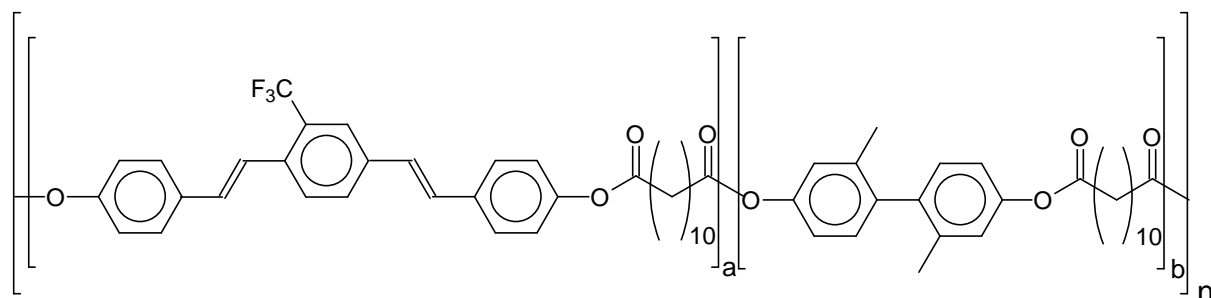


Estercarbonylgruppe bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  und die C-H-Valenzschwingung der trans-Doppelbindung bei  $960\text{ cm}^{-1}$ .

## D. Strukturmodifizierte Polyester mit von 1,4-Bis(4-hydroxystyryl)trifluormethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl als Diolkomponenten

Die Stabilität von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] und die Ausbildung einer smektischen flüssigkristallinen Phase sind bekannt<sup>21</sup>. Insbesondere die hohe Stabilität macht dieses Polymer für eine Anwendung in lichtemittierenden Dioden potentiell interessant, allerdings entzieht es sich durch seine schlechte Löslichkeit der üblichen Verarbeitung mittels Spincoating. Aus diesem Grund ist die Erhöhung der Löslichkeit von Interesse. Als flüssigkristallines Polymer ist es außerdem potentiell befähigt, durch Orientierung polarisierte Elektrolumineszenz zu zeigen<sup>48</sup>. Höhere Orientierungsgrade lassen sich allerdings mit nematischen flüssigkristallinen Verbindungen erreichen. Das Ziel der Herstellung eines thermisch stabilen, löslichen Polymers, welches eine nematische flüssigkristalline Phase zeigt, sollte durch Strukturmodifikation der ursprünglichen Verbindung erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde eine zweite Diolkomponente, 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, als Comonomer verwandt. (Schema 1). Die verdrehte Biphenyleinheit soll in unterschiedlichen Verhältnissen zum Chromophor in die Polymerkette eingebaut werden. Hierdurch sollen sowohl die Löslichkeit des Copolymers erhöht als auch die Ordnung der flüssigkristallinen Phase insoweit gestört werden, daß sich nicht mehr eine smektische, sondern eine weniger geordnete nematische Phase ausbildet. Eine Absenkung der Übergangstemperaturen ist ebenfalls zu erwarten.

Schema 1: Struktur der Copolymere



Die Darstellung der Copolyester erfolgt durch Polykondensation von 1,4-Bis(4-hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl als Diolkomponente und Dodecandicarbonsäuredichlorid. Die Reaktion wurde in Xylol durchgeführt und das entstandene Chlorwasserstoffgas durch einen Inertgasstrom ausgetrieben. Es wurden vier Polyester hergestellt: Das Homopolymer von 1,4-Bis(4-hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und Dodecandicarbonsäuredichlorid (P2100), und Copolymere mit a=90; b=10 (P29010) (s. Schema 1), a=70; b=30 (P27030) und a=b=50 (P25050).

## 1. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie

Zur Bestimmung der inhärenten Viskosität wurden 0,5%ige Lösungen hergestellt. Alle Polyester waren in Tetrachlorethan vollständig löslich. Das Löslichkeitsverhalten von P2100 und P29010 ist sehr ähnlich: Beide waren nur in Tetrachlorethan löslich. P27030 und P25050 lösten sich gut in Chloroform, Chlorbenzol und Methylenchlorid, P25050 war auch in Tetrahydrofuran und Aceton löslich. Alle Polymere lösten sich auch in siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol, wobei die Löslichkeit von P27030 und P25050 erwartungsgemäß höher war. Es ist also möglich, durch Verwendung des Comonomers die Löslichkeit des ursprünglichen Polyesters zu erhöhen.

Tab. 1.1: Inhärente Viskositäten der synthetisierten Polyester (gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 25 °C)

Polyester	$\eta_{\text{inh}}^{25^\circ\text{C}} / \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$
P2100	0,19
P29010	0,34
P27030	0,30
P25050	0,33

## 2. Thermische Untersuchungen

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität und des Abbauverhaltens wurde die Thermogravimetrie eingesetzt. Dazu wurden Proben in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 20 °C/min erhitzt. Die Auftragung der

Temperatur gegen das Probengewicht läßt Rückschlüsse auf die Stabilität der Substanzen zu. Die Phasenübergänge von flüssigkristallinen Phasen sind in den DSC-Kurven sichtbar (s. Anhang). In Tab. 2.1 sind die Werte für den 5%igen und den maximalen Abbau aufgeführt.

Fig. 2.1: Abbautemperaturen der Copolyester ( $T_{5\%}$  = 5%iger Gewichtsverlust,  $T_{\max}$  = maximaler Gewichtsverlust; Heizrate 20 °C/min unter Stickstoff)

Polyester	$T_{5\%}$ / °C	$T_{\max}$ / °C
P2100	396	461
P29010	396	462
P27030	363	450
P25050	321	471

Es ist zu erkennen, daß die Stabilität der Polyester ähnlich ist, jedoch bei einer größeren Menge des eingebauten Comonomeren abnimmt.

In Tab. 2.2 sind die Daten aus den DSC-Messungen aufgeführt. Die Polymere wurden vor der Messung nicht thermisch behandelt. Alle Polymere zeigen einen Glaspunkt und eine flüssigkristalline Phase. Die Polyester P2100, P29010 und P27030 zeigen zusätzlich Schmelzendothermen. Hierbei handelt es sich um den flüssigkristallinen-isotropen Phasenübergang.

Tab. 2.2: Übergangstemperaturen der Copolyester ( $T_g$ = Glastemperatur, LC= Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase).

Polyester	$T_g$ / °C	LC / °C	Übergangsenthalpie / J/g
P2100	66	136-189	17,2
P29010	63	209-286	8,0
P27030	48	135-176	6,9
P25050	23	93-164	3,8

Es ist erkennbar, daß durch zunehmenden Einbau des Comonomeren eine Absenkung der Übergangstemperaturen erreichbar ist. Eine Ausnahme bildet der Polyester P29010. Die flüssigkristalline Phase ist hier breiter, also stabiler geworden. Bei größeren Anteilen des Comonomeren wird dieser Bereich wieder schmaler. Dieser Effekt läßt sich durch die Erhöhung der Beweglichkeit der Chromophoreinheit erklären, die proportional zum Anteil des

Comonomeren steigt. Die endothermen Übergänge, die den flüssigkristallinen-isotropen Phasenübergang anzeigen, sind bei allen Polyestern mit Ausnahme von P25050 stark ausgeprägt. Bei letzterem ist der Phasenübergang kaum zu erkennen. An den Übergangsenthalpien der vier Polymere ist eine deutliche Tendenz zu erkennen: Das Homopolymer besitzt den größten Wert für die Übergangsenthalpie, der mit zunehmendem Einbau des Comonomeren abnimmt. Dies deutet auf eine Abnahme der Ordnung hin, insbesondere bei P25050 findet nur eine geringe Verringerung der Ordnung beim flüssigkristallinen-isotropen Phasenübergang statt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich bei den höher geordneten Mesophasen um eine smektische Phase handelt, wie aus einer Untersuchung an einer ähnlichen Substanz zu erwarten wäre<sup>49</sup>. Diese Phase wird sukzessive gestört, so daß es bei genügend großem Anteil der Biphenyleinheiten zur Ausbildung einer nematischen Phase kommen kann.

### 3. Polarisationsmikroskopie

Von den Polymeren wurden Filme angefertigt und diese polarisationmikroskopisch untersucht. Alle Polyester zeigten in einem breiten Temperaturbereich doppelbrechende, für Flüssigkristalle typische Texturen, die allerdings nicht aussagekräftig genug waren um die Zuordnung zu einer flüssigkristallinen Phase zu ermöglichen.

Alle Polymere bis auf den Polyester P25050 zeigten diese Texturen auch nach dem Abkühlen unterhalb der Glas temperatur.

Die Isotropisierungstemperaturen (Tab. 3.1) zeigten teilweise starke Abweichungen zu den mittels DSC-Messungen bestimmten Werten, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß im Polarisationsmikroskop meist nur das Ende eines Phasenübergangs sichtbar ist.

Tab. 3.1. Klärtemperaturen der Polyester, bestimmt durch Polarisationsmikroskopie

Polyester	$T_K / ^\circ\text{C}$
P2100	217
P29010	253
P27030	198
P25050	140

Bei einer Temperatur von über 300 °C vernetzt das Homopolymer P2100 nach zwei Stunden,

die Copolyester nach einer Stunde. Die Stabilität des Polyesters läßt mit dem Einbau des Co-monomeren also nach. Da dieses keine stabilisierenden Gruppen wie die Trifluormethylgruppe des Chromophors enthält ist dieses Verhalten zu erwarten. Bei niedrigeren Temperaturen oberhalb der Klärtemperatur tritt innerhalb von zwei Stunden keine Vernetzung ein.

## 5. UV/VIS und Fluoreszenzuntersuchungen

Alle Polymere besitzen erwartungsgemäß ein Absorptionsmaximum, welches sich nahe dem der Ausgangsverbindung befindet<sup>21</sup>. Gleiches gilt für die Fluoreszenzspektren, allerdings ist bei den Copolyestern ein zweites Maximum zu beobachten, welches beim Homopolymeren nicht auftritt. Die Ursache hierfür liegt in der Anwesenheit der Biphenyleinheit.

Tab. 5.1: Absorptionsmaxima der dargestellten Polyester (gemessen in Chloroform)

Polyester	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$
P2100	82675	344
P29010	13370	345
P27030	19149	348
P25050	28672	344

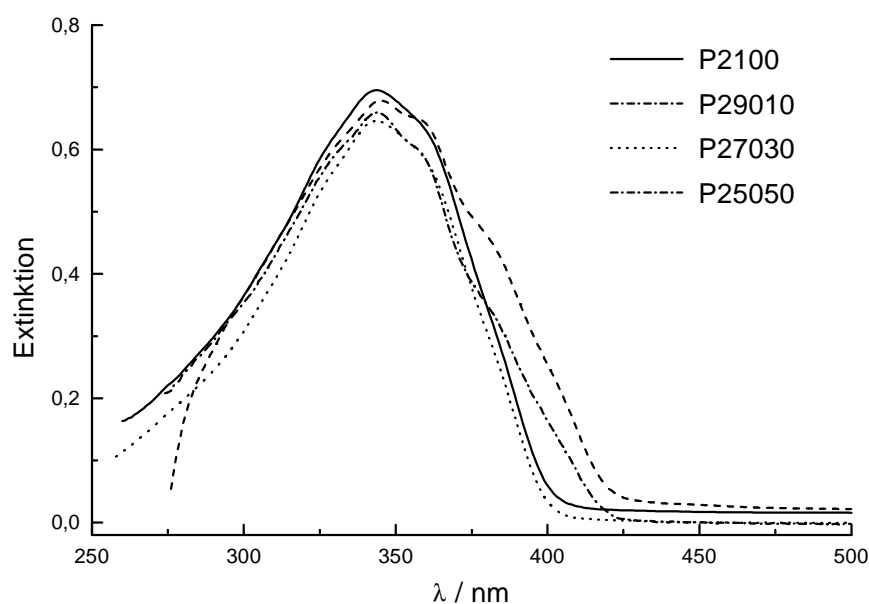


Fig. 5.1: UV/VIS-Spektren der dargestellten Polyester (c=200µg/ml in Chloroform).

Tab.5.2: Fluoreszenzmaxima der dargestellten Polyester (gemessen in Chloroform)

Polyester	Anregungswellenlänge $\lambda$ / nm	Fluoreszenzmaximum $\lambda$ / nm
P2100	397	428
P29010	330	405, 426
P27030	390	405, 427
P25050	379	405, 425

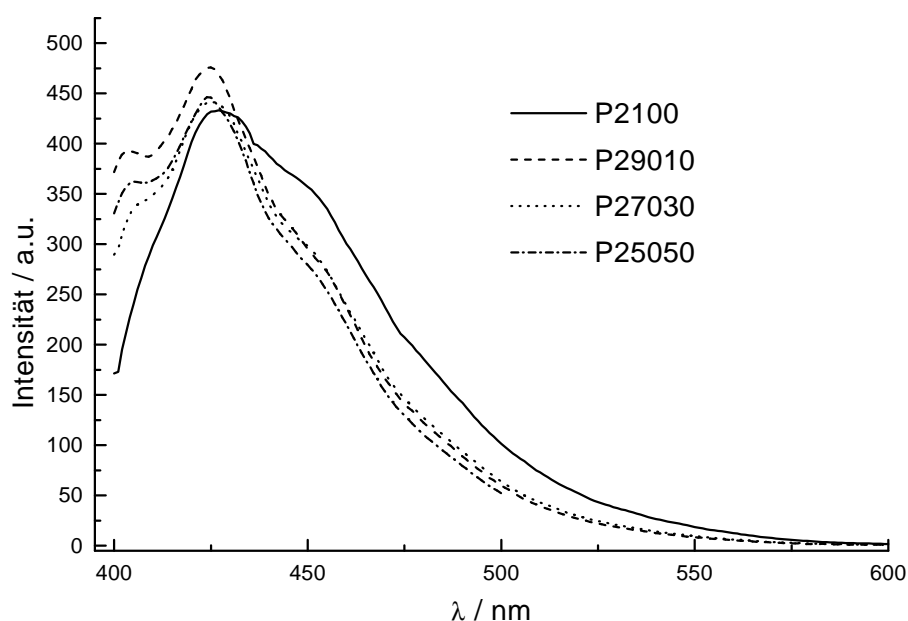


Fig.5.2: Fluoreszenzspektren der dargestellten Polyester ( $c=20\mu\text{g/ml}$  in Chloroform)

## 6. Dichroismusmessungen, Orientierbarkeit und Elektrolumineszenz

Ein wesentlicher Grund für die Strukturmodifikation des Homopolymeren ist die Möglichkeit der Orientierung auf gebürsteten Polyimidschichten<sup>27</sup>. Zur Untersuchung der Orientierbarkeit wurden zunächst Dichroismusmessungen durchgeführt. In Fig. 6.1 ist exemplarisch die UV-Dichroismusmessung für P27030 abgebildet. Bei dieser Dichroismusmessung wurde das Copolymer auf gebürstetes Polyimid aufgebracht und anschließend getempert um die Orientierung zu ermöglichen. Anschließend wurden UV/VIS-Spektren mit polarisiertem UV-Licht gemessen, wobei eine Messung mit der Polarisatorstellung senkrecht ( $E_{\text{senkrecht}}$ ) und parallel ( $E_{\text{parallel}}$ ) zum Direktor der Probe durchgeführt wurde<sup>50</sup>. Aus Fig. 6.1 ist ersichtlich,

daß die Intensität bei einer Polarisatorstellung senkrecht zum Direktor der Probe wesentlich geringer als bei paralleler Polarisatorstellung ist: Die Probe läßt sich also orientieren.

Als quantitatives Maß für die Orientierbarkeit dient der Ordnungsparameter S:

$$S = \frac{E_p - E_s}{E_p + 2E_s}$$

mit  $E_p$ =Extinktion bei Polarisatorstellung parallel zum Direktor der Probe

und  $E_s$ = Extinktion bei Polarisatorstellung senkrecht zum Direktor der Probe

Die bestimmten Ordnungsparameter finden sich in Tab. 6.1.

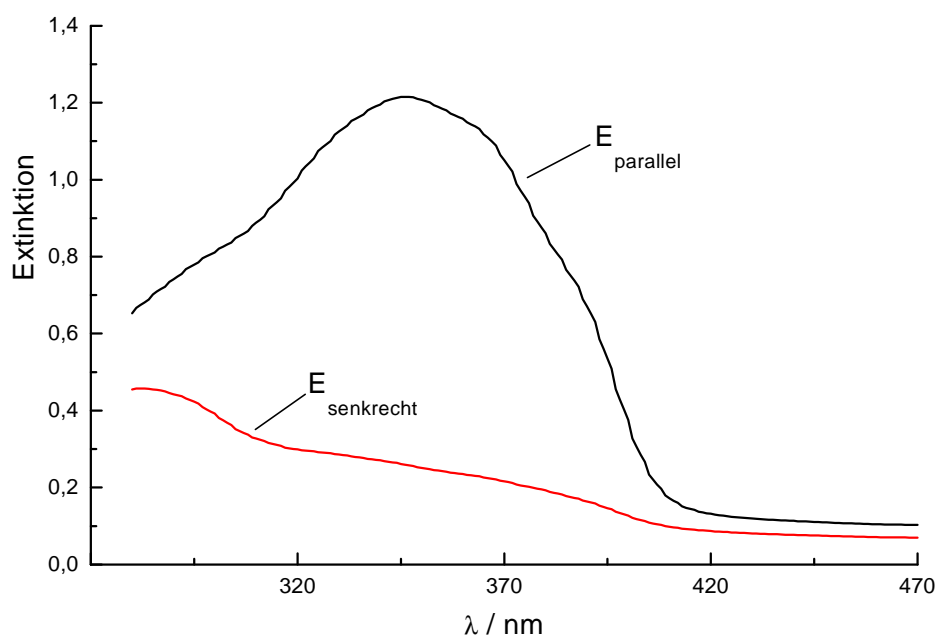


Fig. 6.1: Dichroismusmessung an P27030

Tab. 6.1: Ordnungsparameter der dargestellten Polyester

Polyester	Ordnungsparameter S
P2100	0,01
P29010	0,09
P27030	0,55
P25050	0,29

Der Ordnungsparameter und damit die Orientierbarkeit wird also mit dem Einbau des Comonomeren verbessert. Bei P27030 ist der Ordnungsparameter am größten, dieser nimmt bei einem höheren Anteil des Comonomeren wieder ab. Geringe Mengen der Biphenyleinheit, die selbst nicht flüssigkristallin ist, verbessern also die flüssigkristallinen Eigenschaften. Beim

Einbau einer zu großen Menge werden die flüssigkristallinen Eigenschaften schlechter. Auf den ersten Blick mag das Ergebnis verwundern, da in den DSC-Untersuchungen die größte Stabilisierung der Mesophase bei einem Einbauverhältnis von 10% Comonomer zu beobachten war. Die verbesserte Orientierung ist aber nicht auf bessere flüssigkristalline Eigenschaften im Allgemeinen<sup>51</sup>, sondern auf eine weitere Annäherung der Eigenschaften an die der nematischen Phase zurückzuführen. Das Abfallen des Ordnungsparameters beim Polymer P25050 ist darauf zurückzuführen, daß es durch den zunehmenden Einbau des Biphenylderivates und den zunehmenden Mangel des Mesogens zu einer weniger starken Ausprägung charakteristischer flüssigkristalliner Eigenschaften kommt. Dies äußert sich in einer schlechteren Orientierbarkeit, einer schmalen Mesophase, einer weniger deutlichen Textur in der Polarisationsmikroskopie, einer kleineren Übergangsenthalpie und der Beobachtung, daß die Mesophase beim Abkühlen unterhalb der Glasstemperatur nicht eingefroren werden kann. Nachdem die Auswirkung der Orientierung auf Absorptionsspektren nachgewiesen ist, muß nun ein Nachweis der Auswirkungen auf Emissionsspektren erfolgen. Aus diesem Grund wurde untersucht inwieweit eine polarisierte Photolumineszenz durch die Orientierung auf gebürstetem Polyimid ermöglicht wird. Exemplarisch ist das Fluoreszenzspektrum von P27030 mit der Analysatorstellung parallel und senkrecht zum Direktor der Probe in Fig. 6.2 abgebildet. Der Parameter  $S_F$ , der analog zum Ordnungsparameter der UV-Dichroismusmessung definiert wurde, ist in Tab. 6.2 für alle Polyester angegeben.

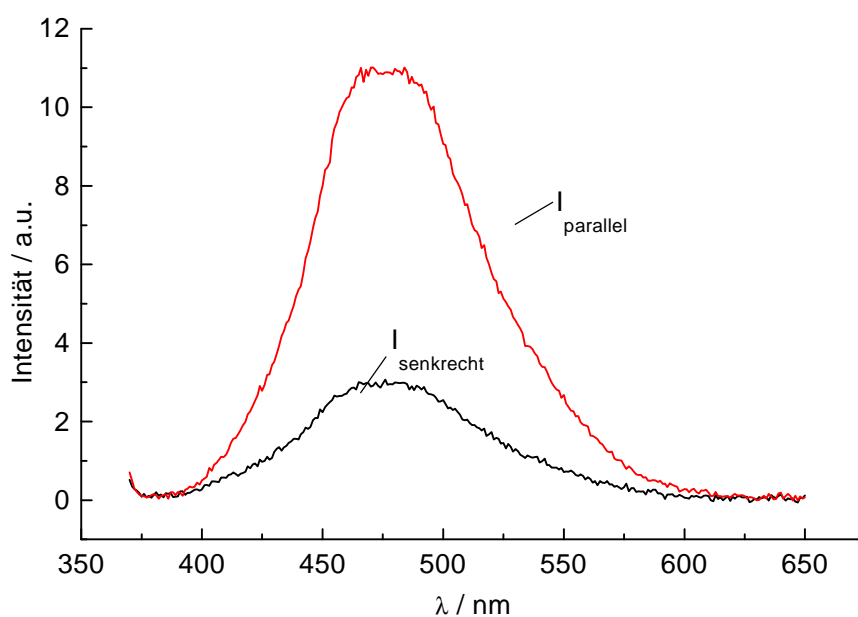


Fig. 6.2.: Fluoreszenzspektren von P27030 mit Analysator parallel ( $I_{\text{parallel}}$ ) und senkrecht ( $I_{\text{senkrecht}}$ ) zum Direktor der Probe.



Tab. 6.2.: Parameter  $S_F$  berechnet aus den Fluoreszenzspektren

Polyester	Parameter $S_F$
P2100	0,07
P29010	0,04
P27030	0,47
P25050	0,22

Aus Tab. 6.2 geht hervor, daß durch die bewirkte Orientierung auf dem Polyimidsubstrat durchaus polarisierte Photolumineszenz ermöglicht wird. Auch hier bewirkt der beste Ordnungsgrad des Polyesters P27030 die stärkste Polarisation des Fluoreszenzlichtes.

Um zu überprüfen, ob die Polyester für die Herstellung für Leuchtdioden geeignet sind, und ob sich die Ergebnisse aus den Photolumineszenzmessungen auch auf Elektrolumineszenz übertragen lassen, wurden Zweischichtleuchtdioden mit einer geriebenen Polyimidschicht hergestellt. Diese zeigten analog zu den Fluoreszenzmessungen eine polarisierte Elektrolumineszenz. In Fig. 6.3 sind exemplarisch die Elektrolumineszenzspektren von P27030 abgebildet.

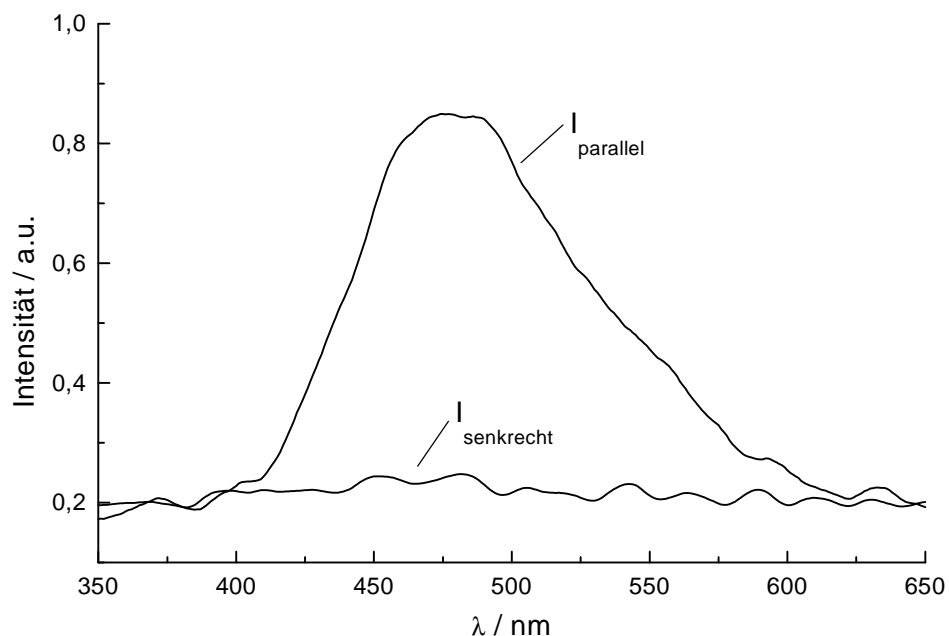


Fig. 6.3: Elektrolumineszenzspektren von P27030 mit Analysator parallel ( $I_{\text{parallel}}$ ) und senkrecht ( $I_{\text{senkrecht}}$ ) zum Direktor der Probe

Zur Herstellung der Leuchtdioden wurde ein Imidprecursor auf einen mit Indium-Zinn-Oxid als positive Elektrode beschichteten Glasträger aufgedruckt und durch Erhitzen imidisiert. Anschließend wurde dieser durch Reiben mit einer Carbonfaserbürste orientiert. Die Wechselwirkung der ausgerichteten Polyimid-Ketten mit dem später aufgedruckten Polyester führt beim Tempern in der Mesophase zu einer gleichmäßigen Ausrichtung der Mesogene<sup>51</sup>. Auf den so präparierten Glasträger wurde dann eine Polymerschicht aus einer 1%igen filtrierten Polymerlösung durch Spincoating aufgebracht und getempert<sup>51</sup>. Die Proben wurden in einer Maske befestigt und in einer Aufdampfapparatur mit Aluminium bedampft. Der Aufbau der Leuchtdiode ist in Abb. 6.4 dargestellt.

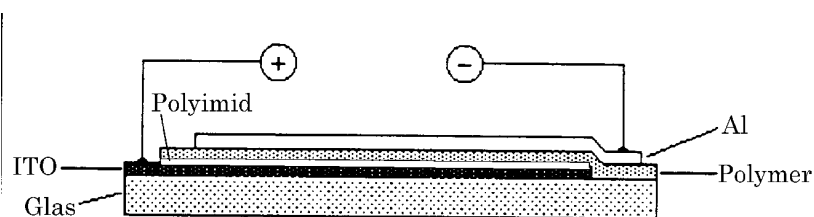


Fig. 6.4: Schematischer Aufbau einer Zweischicht-Leuchtdiode

Es wurden von allen Polyestern Leuchtdioden hergestellt und Elektrolumineszenzspektren aufgenommen. Die Emissionsmaxima liegen bei allen Polyestern bei einer Wellenlänge von 479 nm. Aus Fig. 6.3 ist ersichtlich, daß die dargestellten Polyester zur Darstellung von Leuchtdioden geeignet sind. Außerdem ist festzustellen, daß diese Leuchtdioden in der Lage sind polarisiertes Licht zu emittieren. Durch die Strukturmodifikation des Homopolymeren ist es also möglich die Orientierung derart zu verbessern, daß die Herstellung von Leuchtdioden, die polarisiertes Licht emittieren, mit diesen Copolyestern möglich ist. Hierbei setzt sich der in den Dichroismusmessungen und Fluoreszenzuntersuchungen beobachtete Trend fort, da ebenfalls der Polyester P27030 den höchsten Ordnungsparameter aufweist. Dieser stimmt mit einem Wert von  $S=0,46$  mit den Werten aus den vorherigen Messungen gut überein, ebenso wie der Ordnungsparameter von 0,04 für P29010. Von P2100 konnte wegen zu schlechter Löslichkeit keine Leuchtdiode angefertigt werden, die orientierte Leuchtdiode von P25050 strahlte nicht in hinreichender Intensität um einen Ordnungsparameter aus EL-Messungen zu gewinnen. Von Ordnungsparametern  $S=0,64$  und  $S=0,65$  berichten Grell et al.<sup>52</sup>. Allerdings handelt es sich um ein vollständig konjugiertes Polymer, so daß geringere Quantenausbeuten zu erwarten sind<sup>20</sup>. Des weiteren sind die Möglichkeiten zur Variation der Substituenten bei dem Polyfluorenderivat von Grell et al. eingeschränkt. Dies bedeutet sowohl eine erschwerte Modifikation des Emissionsbereiches bzw. des Emissionsmaximums, aber auch der Modifika-

tion der thermischen Eigenschaften.

## 7. Röntgenographische Untersuchungen

Durch Flachkammeraufnahmen und Röntgenweitwinkelstreuung konnte die flüssigkristalline Phase von P2100, P29010 und P27030 eindeutig als smektische A-Phase identifiziert werden<sup>51</sup>. Eine schematische Abbildung der Flachkammeraufnahmen findet sich in Fig. 7.1, eine exemplarische Abbildung des Röntgendiffraktogramms von P29090 ist in Fig. 7.2 abgebildet. P25050 zeigte bei Flachkammeraufnahmen lediglich teilkristalline Reflexe und einen amorphen Halo bei Röntgenweitwinkelstreuung.

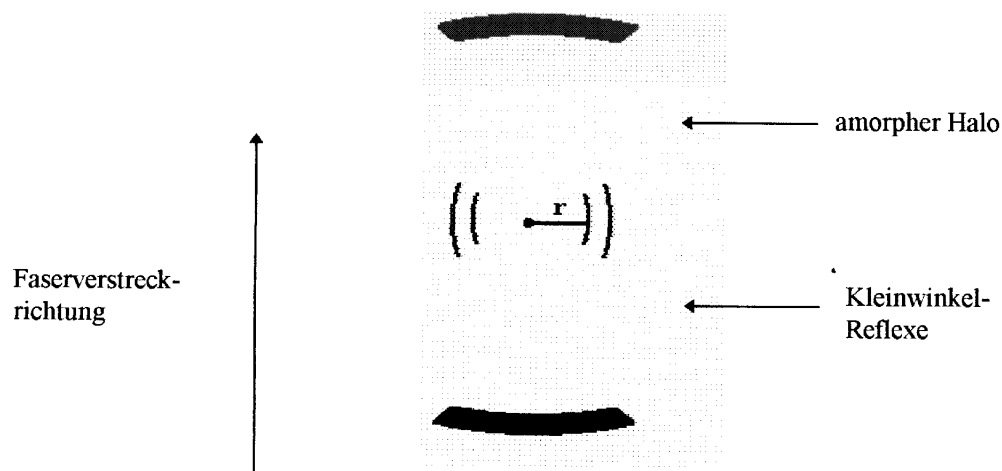


Fig. 7.1.: Schematische Darstellung der Flachkammeraufnahmen

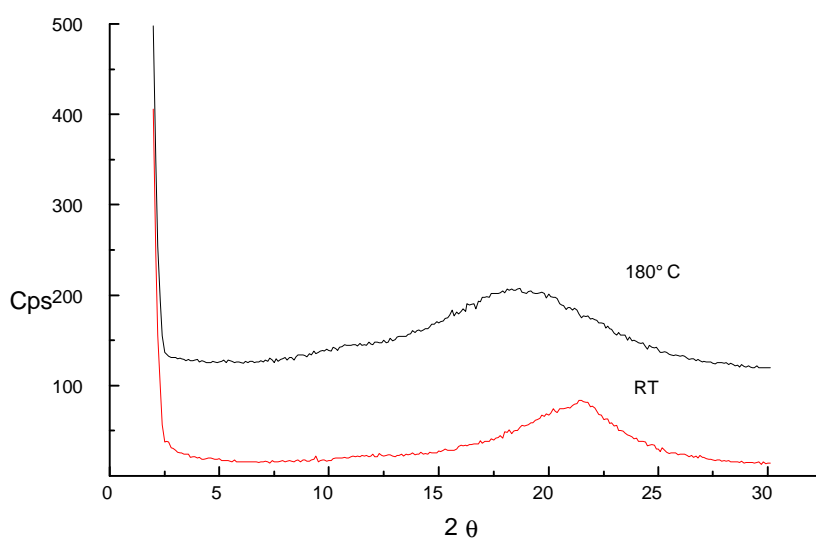


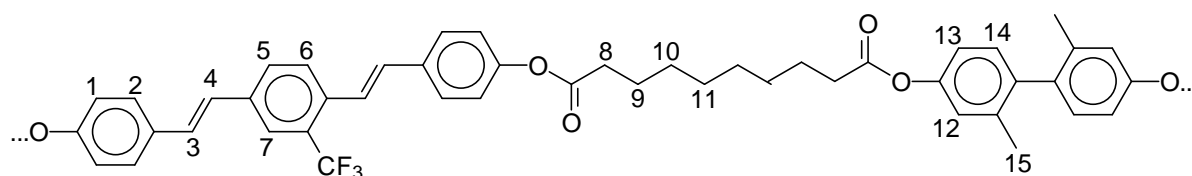
Fig. 7.2: Weitwinkeldiffraktogramm von P29010 bei Raumtemperatur und bei 180°C in der Mesophase

Diese Ergebnisse und die Tatsache, daß die flüssigkristalline Phase beim Abkühlen unterhalb der Glasktemperatur nicht eingefroren kann, belegen zusammen mit der geringen Übergangsenthalpie einen weniger ausgeprägten flüssigkristallinen Charakter dieser Verbindung als bei den übrigen Polyestern. Aus dem Vergleich mit den an dieser Stelle dargestellten, ähnlichen Polyestern ist davon auszugehen, daß auch der Copolyester P25050 eine smektische flüssigkristalline Phase ausbildet. Es sind bei der Verwendung des Comonomeren also zwei gegenläufige Effekte zu beobachten: einerseits findet eine Verschiebung der Eigenschaften des smektischen Homopolymeren zu den Eigenschaften eines nematischen Polyesters hin statt. Dies läßt sich aus der verbesserten Orientierbarkeit von P27030 ableiten. Andererseits findet Destabilisierung der Mesophase statt, was durch die Eigenschaften von P25050 erkennbar wird. Bei einem geringen Einbauverhältnis findet jedoch eine Stabilisierung der Mesophase statt (s. DSC-Untersuchungen von P29010). Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß sowohl die Orientierbarkeit verbessert als auch die Übergangstemperaturen durch den Einbau des Comonomeren gesenkt wurden. Die Stabilität verschlechterte sich allerdings. Die Ausbildung einer nematischen flüssigkristallinen Phase konnte nicht erreicht werden.

## 8. Charakterisierung

Alle Polymeren wurden durch Infrarotspektroskopie, Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie sowie Elementaranalyse Viskosimetrie, und NMR-Spektroskopie untersucht.

An dieser Stelle sollen die NMR-Spektren und das Infrarotspektrum von P27030 diskutiert werden.



Tab. 8.1: Signalzuordnung zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P27030, gemessen in TCE- $\text{d}_2$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
1,2-1,5	m (H 9-H 11)	Methylenprotonen
1,97	s (H 15)	Methylprotonen am Aromaten
2,49	t (H 8)	Methylenprotonen an der Estergruppe
6,6-7,6	m (H 1 - H 7, H 12-H 14)	$\text{H}_{\text{arom}}$ , $\text{H}_{\text{olef}}$

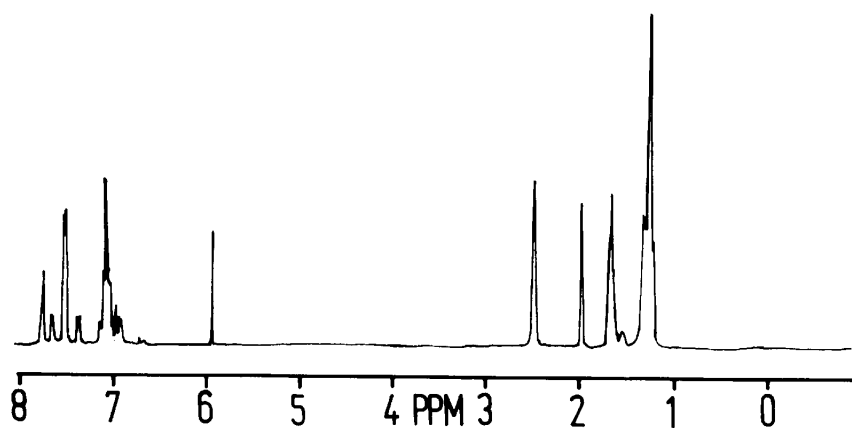


Fig. 8.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von P27030, gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $\text{d}_2$   
(5,99 ppm: TCE, internes Locksignal)

Durch die Überlagerung der Signale ist eine genaue Zuordnung der aromatischen und olefinischen sowie der meisten aliphatischen Signale des aliphatischen Spacers nicht möglich. Gut zu

erkennen ist insbesondere das Signal der Methylgruppe der Biphenyleinheit bei 1,97 ppm. Die Intensität dieses Signals konnte zusammen mit dem Multiplett der aromatischen und olefinischen Protonen genutzt werden, um das Einbauverhältnis des Comonomeren zu überprüfen. Hierzu wurde das Verhältnis der Intensitäten des Signales bei 1,97 ppm und des Multipliketts der aromatischen Protonen bei 6,6 ppm bis 6,7 ppm benutzt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Copolymeren und des Homopolymeren sind in Fig.8.2 dargestellt, in Tab. 8.1 sind die berechneten Einbauverhältnisse aufgeführt.

Tab. 8.1: Einbauverhältnisse der 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyleinheit zur 1,4-Bishydroxystyryl-(2-trifluormethyl)benzoleinheit

Polymer	1,4-Bishydroxystyryl-(2-trifluormethyl)benzol / % berechnet (gefunden)	2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl / % berechnet (gefunden)
P2100	100	0
P29010	90 (91)	10 (9)
P27030	70 (73)	30 (27)
P25050	50 (51)	50 (49)

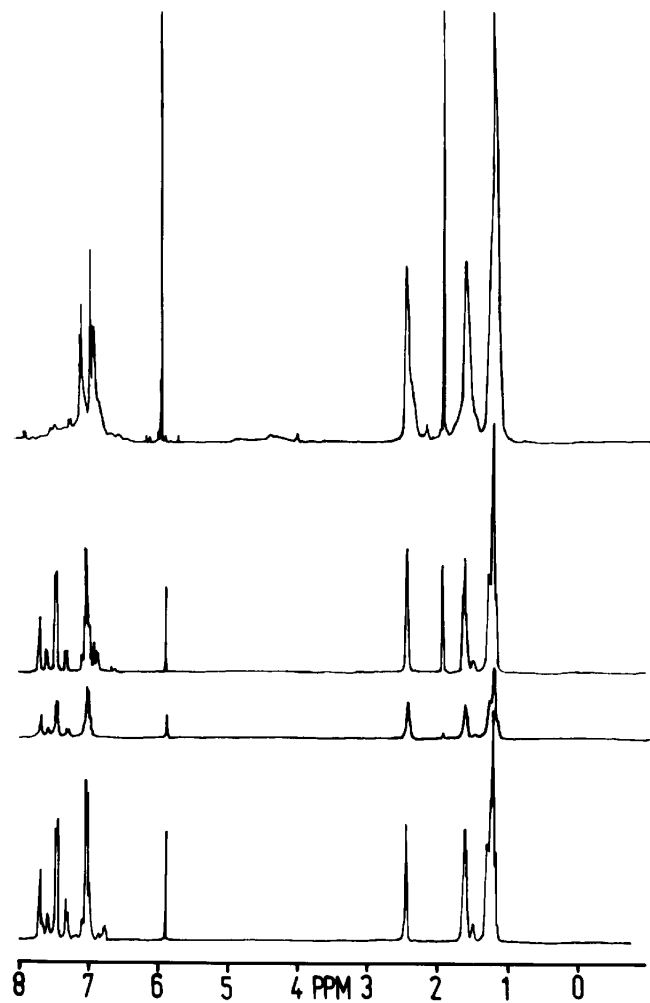


Fig. 8.2.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polyester (P25050, P27030, P29010, P2100)

5,99 ppm: Signal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Aus den oben angegebenen Daten ist erwartungsgemäß keine Bevorzugung des Einbaus einer Komponente (Chromophor oder Comonomer) abzuleiten.

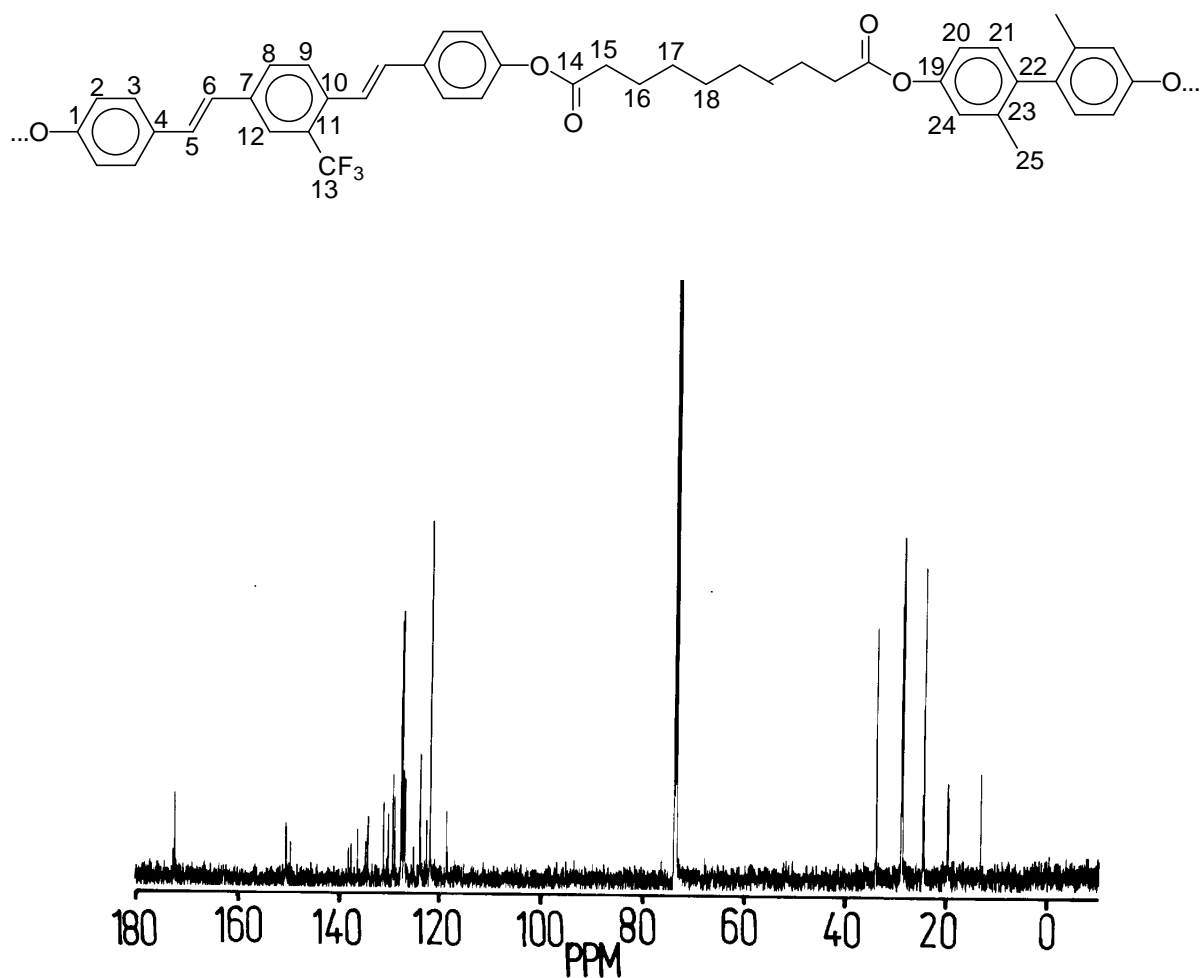


Fig. 8.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von P27030, gemessen in TCE- $\text{d}_2$

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom der Esterfunktion bei 149,6 ppm und 150,5 ppm gut zu erkennen. Die Anwesenheit von zwei derartigen Signalen weist auf den Einbau des Comonomeren hin. Das Signal der Carbonylgruppe bei 172,1 ppm zeigt, daß die Veresterungsreaktion stattgefunden hat.

Tab. 8.3: Signalzuordnung zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von P27030, gemessen in TCE- $\text{d}_2$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
13,6	s (C 25)	Methyl- $\text{CH}_3$
20,1	s (C 16)	Methylen- $\text{CH}_2$
24,9	s (C 17)	Methylen- $\text{CH}_2$
29,2	s (C 18)	Methylen- $\text{CH}_2$
34,2	s (C 15)	Methylen- $\text{CH}_2$
118,7	s (C 13)	Trifluormethylkohlenstoff
121,9	s (C 20)	$\text{C}_{\text{arom}}$
122,7	s (C 24)	$\text{C}_{\text{arom}}$
123,9	s (C 2)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,0	s (C 21)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,5	s (C 12)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,7	s (C 6)	$\text{C}_{\text{olef}}$
129,0	s (C 5)	$\text{C}_{\text{olef}}$
129,3	s (C 3)	$\text{C}_{\text{arom}}$
130,2	s (C 11)	$\text{C}_{\text{arom}}$
131,2	s (C 9)	$\text{C}_{\text{arom}}$
134,3	s (C10)	$\text{C}_{\text{arom}}$
134,7	s (C 4)	$\text{C}_{\text{arom}}$
136,3	s (C 8)	$\text{C}_{\text{arom}}$
137,6	s (C 7)	$\text{C}_{\text{arom}}$
138,0	s (C 23)	$\text{C}_{\text{arom}}$
138,1	s (C 22)	$\text{C}_{\text{arom}}$
149,6	s (C1)	$\text{C}_{\text{arom}}$
150,5	s (C 19)	$\text{C}_{\text{arom}}$
172,3	s (C14)	Carbonylkohlenstoffatom



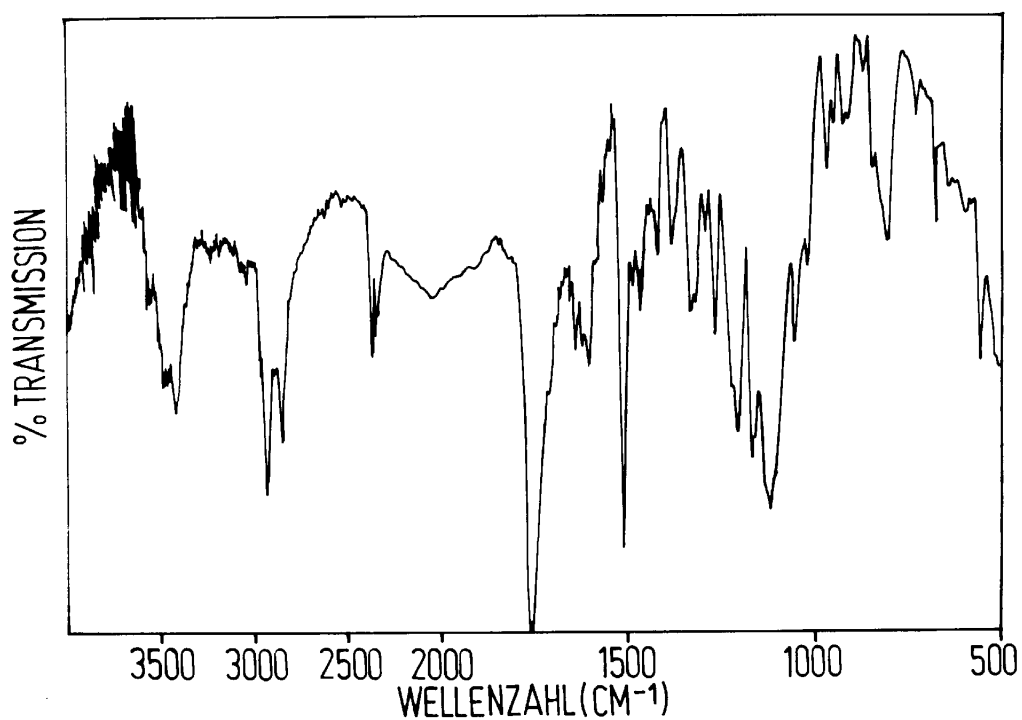


Fig. 8.4: Infrarotspektrum des Copolyesters P27030, gemessen als KBr-Pressling

Im Infrarotspektrum zeigt der Polyester typische Banden bei 1757, 1263, 1166 und 1117  $\text{cm}^{-1}$ . Die C-H-Valenzschwingungen der eingesetzten Dicarbonsäure bei 2926 und 2851  $\text{cm}^{-1}$  sind ebenfalls gut erkennbar.

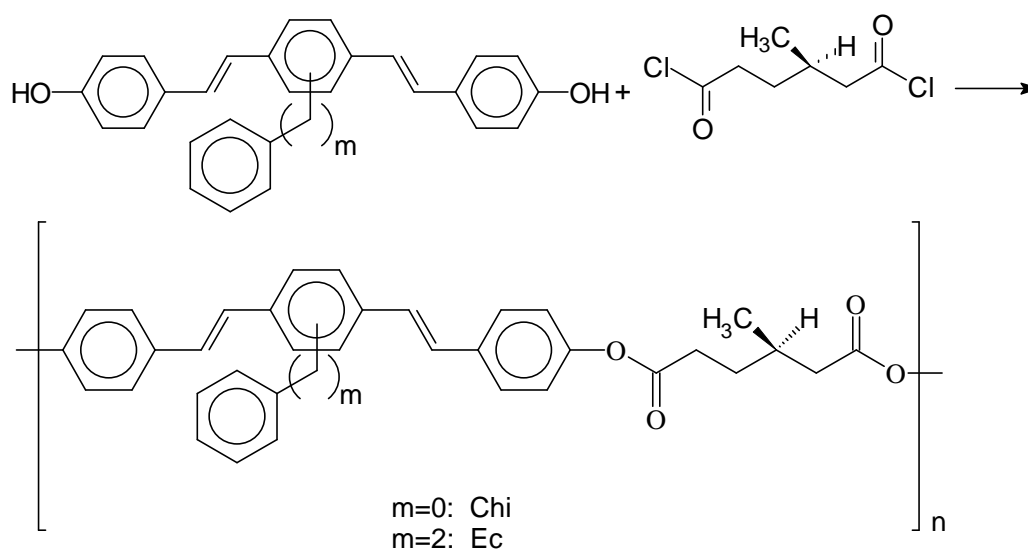
Tab. 8.4: IR-spektroskopische Daten des Copolyesters P27030, gemessen als KBr-Pressling

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
2926, 2851	s	aliph. C-H-Valenzschwingung
1757	sst	C=O-Valenzschwingung
1601	m	C=C-Valenzschwingung
1508	s	C=C-Valenzschwingung
1263	m	C-O-Valenzschwingung
1166, 1117	s	C-O-Valenzschwingung
800	m	1,4-Disubstitution am Aromaten

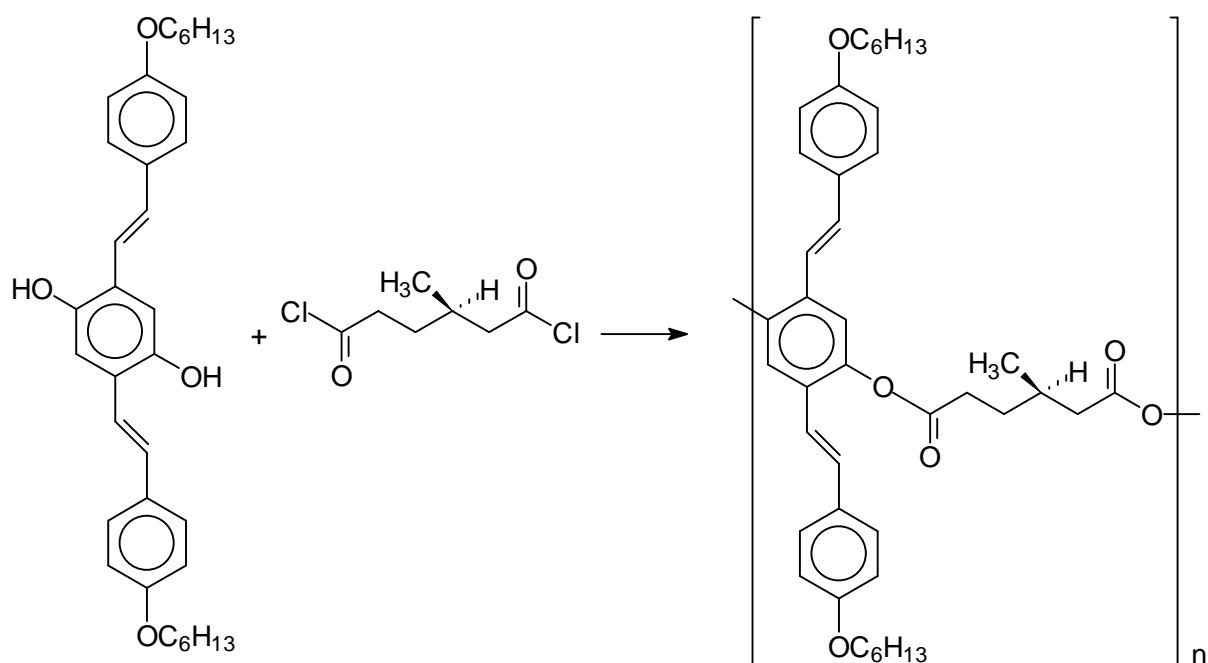
## E. Synthese und Charakterisierung von Polyestern mit R(+)-3-Methyladipinsäure als Spacerkomponente

Krigbaum et al.<sup>38</sup> berichteten über die Möglichkeit, mit einem nematischen Mesogen und einem chiralen Spacer Polyester herzustellen, die eine cholesterische flüssigkristalline Phase ausbilden. Das von Krigbaum verwendete Mesogen war allerdings nicht zur Elektrolumineszenz im sichtbaren Bereich befähigt. Da ein Polymer, welches eine cholesterische flüssigkristalline Phase ausbildet und zur Elektrolumineszenz im sichtbaren Bereich befähigt ist, in der Lage sein sollte, zirkular polarisiertes Licht zu emittieren<sup>53,54</sup>, sollte die Verwendbarkeit unterschiedlicher Mesogene für diesen Zweck untersucht werden. Als Mesogene wurden 2,5-Di-(p-hydroxy-styryl)biphenyl (Chi), 1,4 Di-(p-hydroxystyryl)-phenethylbenzol (Ec) und 2,5 Di-(4-hexyloxy-styryl)hydrochinon (LP) eingesetzt. Hierbei sollte bei 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)-biphenyl, welches mit unverzweigten Spacern Polyester mit smektischen flüssigkristallinen Phasen bildet, außerdem untersucht werden, ob ein verzweigter Spacer in der Lage ist, die Ordnung soweit zu stören, daß es zur Ausbildung einer nematischen flüssigkristallinen Phase kommt.

Die Darstellung der Polyester erfolgte durch Reaktion von R(+)-3-Methyladipinsäuredichlorid mit dem entsprechenden Diol (s. Schemata 1 und 2). Die Reaktion wurde bei 155 °C in Toluol durchgeführt. Durch einen langsamen Inertgasstrom wurde das bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoffgas aus dem Reaktionsmedium entfernt.



Schema 1: Synthese der Polyester Chi und Ec



Schema 2: Synthese des Polyesters LP

## 1. Löslichkeitsverhalten und Viskosimetrie

Zur Bestimmung der inhärenten Viskositäten wurden 0,5%ige (Gew.%) Lösungen der Polyester in 1,1,2,2-Tetrachlorethan hergestellt. Alle Polyester lösen sich gut in Chloroform, Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran. In aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol lösen sich die Verbindungen ebenfalls.

Die inhärenten Viskositäten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab.1: Inhärente Viskositäten der synthetisierten Polyester (gemessen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 25 °C)  $c = 0,75 \text{ g/dl}$

Polyester	$\eta_{\text{inh}}^{25^\circ\text{C}} / \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$
Ec	0,17
Chi	0,57
LP	0,11

## 2. Thermische Untersuchungen

Zur Überprüfung der thermischen Beständigkeit und des Abbauverhaltens wurde die Thermogravimetrie eingesetzt. Aus der Auftragung der Temperatur gegen das Probengewicht lassen sich Aussagen über die thermische Stabilität der Polymere treffen. Diese Auftragungen finden sich im Anhang. Die charakteristischen Temperaturen für den 5%igen und den maximalen Abbau, sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Tab. 2.1: Abbautemperaturen der Polyester

Polyester	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>max</sub> / °C
Ec	329	429
Chi	381	439
PE-LP	373	435

Es ist insbesondere bei den Temperaturen des maximalen Abbaus eine ähnliche Stabilität festzustellen.

In Tab. 2.2 sind die Ergebnisse der DSC-Messungen aufgeführt. Die Polymere wurden vor der Messung thermisch nicht behandelt. Die Polymere zeigen alle einen Glaspunkt und Ec und Chi auch eine flüssigkristalline Phase. Das Polymer LP zeigt eine Schmelzendotherme bei 180 °C und einen exothermen Übergang, der als Rekristallisation gedeutet werden kann, bei 115 °C. Ein ähnliches Verhalten läßt sich bei den Polyestern C7 und H7 beobachten.

Tab. 2.2: Übergangstemperaturen der Copolyester (T<sub>g</sub>= Glastemperatur, LC= Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase)

Polyester	T <sub>g</sub> / °C	LC / °C
Ec	65	65-253
Chi	147	150-240
LP	48	-

Im Vergleich von Ec mit Chi ist festzustellen, daß die Glastemperatur von Ec niedriger liegt und die flüssigkristalline Phase nicht nur früher zu beobachten ist, sondern auch breiter, also

stabiler geworden ist. Vergleicht man Ec mit den Polyestern E7-E10, so ist im Vergleich die flüssigkristalline Phase ebenfalls breiter geworden. Die Isotropisierungstemperatur ist gestiegen. Es ist auch gegenüber diesen Polyestern eine Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase zu beobachten. Dieser Effekt läßt sich bei Chi im Vergleich zu Polyestern mit gleichem Mesogen nicht feststellen; die Glas-temperatur und auch der Beginn der flüssigkristallinen Phase liegen bei einer ähnlichen Temperatur wie die Übergangstemperaturen von Polyestern mit vergleichbar langem, unverzweigtem Spacer<sup>34</sup>. Offensichtlich ist die Mesophase bei Verwendung von 2,5-Di-(p-hydroxy-styryl)biphenyl als Mesogen bereits soweit stabilisiert, daß eine weitere Stabilisierung nicht möglich ist. Das Polymer LP zeigt in einem ähnlichen Vergleich lediglich einen gemäß der Spacerlänge erwarteten Anstieg der Übergangstemperaturen.

### 3. Drehwertbestimmung

Um festzustellen, ob die Verwendung eines chiralen Spacers optische Aktivität bewirkt, wurden die Drehwerte gemessen, die in Tab. 3.1 aufgeführt sind.

Tab. 3.1: Drehwerte der Polyester, gemessen bei 25°C in Chloroform

Polyester	Drehwert [ $\alpha$ ]
Ec	+7,9
Chi	+30,1
LP	+6,8

Es ist festzustellen, daß durch die Verwendung von R(+)-3-Methyladipinsäure optische Aktivität der Polyester bewirkt wurde. Weitergehende Aussagen lassen sich aus diesen Messungen nicht ableiten.

### 4. Polarisationsmikroskopie

Von den Polymeren wurden Filme angefertigt, die polarisationsmikroskopisch untersucht wurden. Die Polyester Ec und Chi zeigten doppelbrechende, der Flüssigkristalle typische Texturen. Diese waren allerdings zu unspezifisch um die Zuordnung zu einer flüssigkristallinen Phase zu gestatten. Die Polyester zeigten insbesondere keine Grandjean- oder Fingerprint-

Textur, die die auf eine cholesterische flüssigkristalline Phase hinweisen würde. Der Polyester Ec zeigte seine Klärtemperatur hier bei 233 °C, Chi bei 221 °C. Dies waren auch die Temperaturen bei denen ein Aufschmelzen beobachtet werden konnte. LP zeigte eine amorphe Morphologie und den mittels DSC bestimmten Schmelzpunkt, eine Rekristallisation konnte jedoch nicht beobachtet werden. Alle Polyester zeigten bei Temperaturen über 300 °C nach 40 Minuten Vernetzung.

## 5. UV/VIS-und Fluoreszenzuntersuchungen

Sowohl die Fluoreszenz- als auch die UV/Vis-Spektren aller Polyester zeigen erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der Ausgangsverbindungen und den Spektren von Polyestern mit gleichen Chromophoren. Besonders augenfällig ist die Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren von Chi und Ec. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß der Phenylrest am Chromophor, welcher im Unterschied zum Chromophor von Chi bei Ec durch eine Ethylgruppe vom konjugierten System des Chromophors getrennt ist, keinen oder nur einen geringen Beitrag zur Photolumineszenz leistet.

Um die eventuelle Anwesenheit einer cholesterischen Phase zu überprüfen wurden von Ec und Chi Circular dichroismusspektren aufgenommen. Diese zeigten jedoch keine Hinweise auf die Anwesenheit einer cholesterischen flüssigkristallinen Phase. Die Abbildungen der UV/Vis-Spektren und der Fluoreszenzspektren finden sich in Fig. 6.1 und 6.2, die spektroskopischen Daten in Tab. 6.1 und 6.2.

Tab. 6.1: Absorptionsmaxima der dargestellten Polyester (gemessen in Chloroform)

Polyester	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda / \text{nm}$
Ec	66620,0	349
Chi	27300,3	357
LP	62047,5	362

Tab. 6.2: Fluoreszenzspektren der dargestellten Polymere, gemessen in Chloroform.

Polyester	Anregungswellenlänge $\lambda / \text{nm}$	Fluoreszenzmaximum $\lambda / \text{nm}$
Ec	403	424
Chi	403	426
LP	424	453

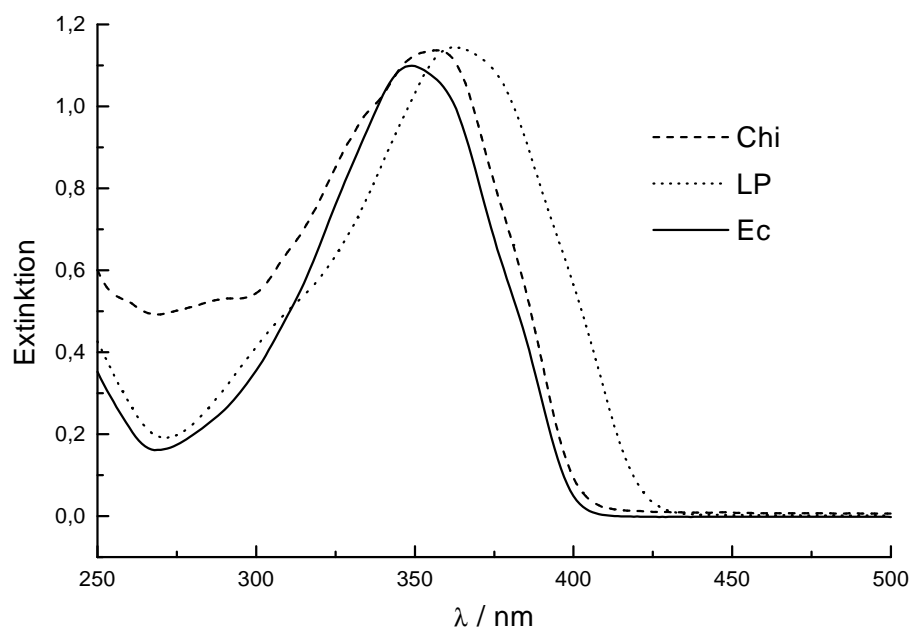


Fig. 6.1: UV/Vis-Spektren der Polyester, gemessen in Chloroform.

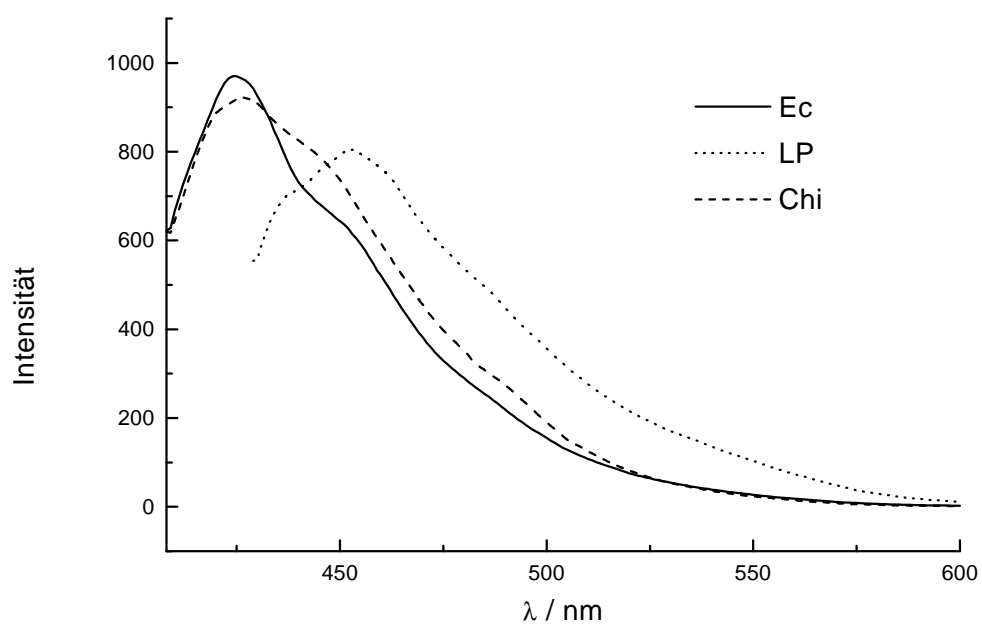


Fig. 6.2: Anregungs- und Emissionsspektren der dargestellten Polymere, gemessen in Chloroform

## 6. Herstellung von Leuchtdioden<sup>55,56</sup>

Untersucht wurden die Elektrolumineszenzeigenschaften der Polyester. Hierzu wurden auf einen mit Indium-Zinnoxid beschichteten Glaträger eine Lösung des Polymeren aufgebracht. Die beschichteten Glaträger wurden in einer Maske befestigt und mit Aluminium bedampft. Durch Anlegen einer Spannung von 40-50 V konnte ein Spektrum der von den Proben emittierten Strahlung aufgenommen werden. Die absolute Quantenausbeute konnte bei diesem Verfahren jedoch nicht festgestellt werden, da die Leuchtdioden ungleichmäßig in den Halbraum abstrahlten.

Beim Vergleich der Elektrolumineszenzspektren (Fig. 6.1) ist festzustellen, daß die Intensität der Elektrolumineszenz bei dem Polymer LP am schwächsten ist. Die Emission findet außerdem in einem breiteren Spektralbereich statt als bei den anderen Leuchtdioden. Dies kann eine Folge der geringeren Intensität und des daraus resultierenden ungünstigeren Signal-Rausch-Verhältnisses sein. Einen auffallend engen Emissionsbereich von nur 44 nm besitzt der Polyester Chi, der im Bereich von 376 bis 420 nm abstrahlt. Sein Emissionsmaximum liegt bei 409 nm. Der steile Abfall nach Durchlaufen des Maximums kann aber auch auf ein Versagen der Leuchtdiode und dem Zusammenbruch der Elektrolumineszenz vor Abschluß der Messung hinweisen. Der Polyester Ec besitzt zwei Maxima bei 410 nm und 449 nm. Dieses zweite Maximum ist auf das Aufglühen der Aluminiumelektrode bei der hohen Betriebsspannung von über 38 Volt zurückzuführen. Des weiteren ist ein Rot-Shift der Elektrolumineszenz gegenüber der Photolumineszenz zu erkennen. Eine Verschiebung der Emissionsmaxima bei der Elektrolumineszenz ist oft zu erkennen und läßt sich mit einer Verzerrung von Valenz-und Leitungsband der Verbindungen erklären<sup>57</sup>. Freilich ist in der Regel eine Verschiebung zu energieärmerer Strahlung zu beobachten.

Tab. 6.1: EL-Emissionsbereich und EL-Emissionsmaxima der Polyester

Polyester	Emissionsbereich / nm	Emissionsmaximum / nm
Chi	376-420	409
Ec	378-487	410, 449
LP	390-594	449



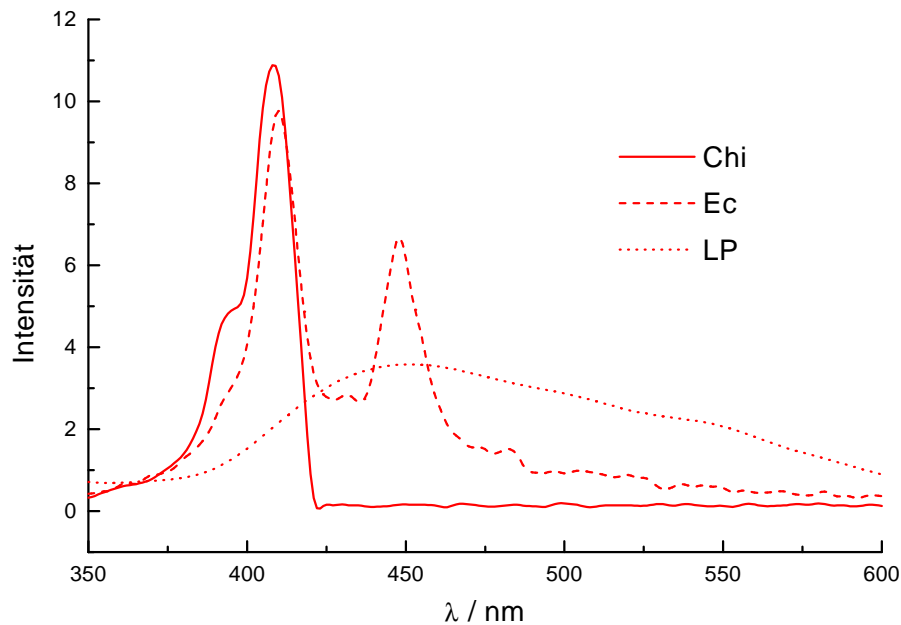


Fig. 6.2: Elektrolumineszenzspektren der Polyester

Es konnte somit gezeigt werden, daß die hergestellten Polymere zur Elektrolumineszenz befähigt und zur Herstellung von Leuchtdioden geeignet sind.

## 7. Röntgenographische Methoden

Alle Polyester wurden mit Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß der Polyester Ec -wie auch die übrigen Polyester mit dem gleichen Chromophor- eine nematische flüssigkristalline Phase ausbildete. Der Polyester Chi bildete eine smektische LC-Phase aus. Die Anwesenheit der Methylgruppe im Spacer ist somit nicht ausreichend, um die Ordnung des Polyesters hinreichend zu stören und um die Ausbildung einer nematischen Phase zu bewirken.

Der Polyester LP zeigte thermisch unbehandelt eine amorphe Morphologie. Allerdings konnte durch Erwärmen der Probe bis zur Schmelze und anschließendes Abkühlen bei einer Abkühlrate von 20 °C/min Veränderungen des Weitwinkeldiffraktogrammes beobachtet werden. Der Polyester zeigte ein ähnliches Verhalten wie die Polyester C7 und H7. Die sichtbaren breiten Reflexe deuten auf eine unregelmäßige stapelförmige Anordnung der Chromophoreinheiten hin. Eine Kristallinitätsbestimmung ergibt für LP einen Wert von 12%. Im Röntgenweitwinkeldiffraktogramm dieses Polyesters ist außerdem ein breiter Reflex bei

einem Winkel von  $2\theta=4^\circ$  zu beobachten. Dieser ist für eine smektische flüssigkristalline Phase spezifisch, die dieses Molekül jedoch nicht ausbildet. Allerdings ist dies ein weiterer Hinweis darauf, daß die Verwendung von R-(+)-3-Methyladipinsäure zur Stabilisierung von Mesophasen führt. Dies kann als ein Nebeneffekt der Chiralität angesehen werden, da hierdurch die Ordnung im Molekül erhöht wird. Die Diffraktogramme sind in Fig. 7.1. abgebildet.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Ausbildung einer cholesterischen LC-Phase durch Verwendung von R-(+)-3-Methyladipinsäure hier nicht bewirkt werden kann. Die Anwesenheit der Methylgruppe im Spacer reicht nicht aus, um die Ordnung einer smektischen LC-Phase derart zu stören, daß es zur Ausbildung einer nematischen Mesophase kommt. Es konnte jedoch beobachtet werden, daß R-(+)-3-Methyladipinsäure zur Stabilisierung einer flüssigkristallinen Phase beitragen kann bzw. die Bildung einer solchen unterstützt. Für die Entstehung einer cholesterischen LC-Phase ist die Anwesenheit einer chiralen Verbindung eine notwendige, allerdings keine hinreichende Bedingung<sup>58</sup>. Allerdings ist die Ausbildung der cholesterischen Phase stark von der Art der chiralen Verbindung, der Konzentration und von der Eignung des Mesogens abhängig. Insbesondere die Verdrillungsstärke  $\beta_M$  spielt hierbei eine wichtige Rolle<sup>59</sup>.

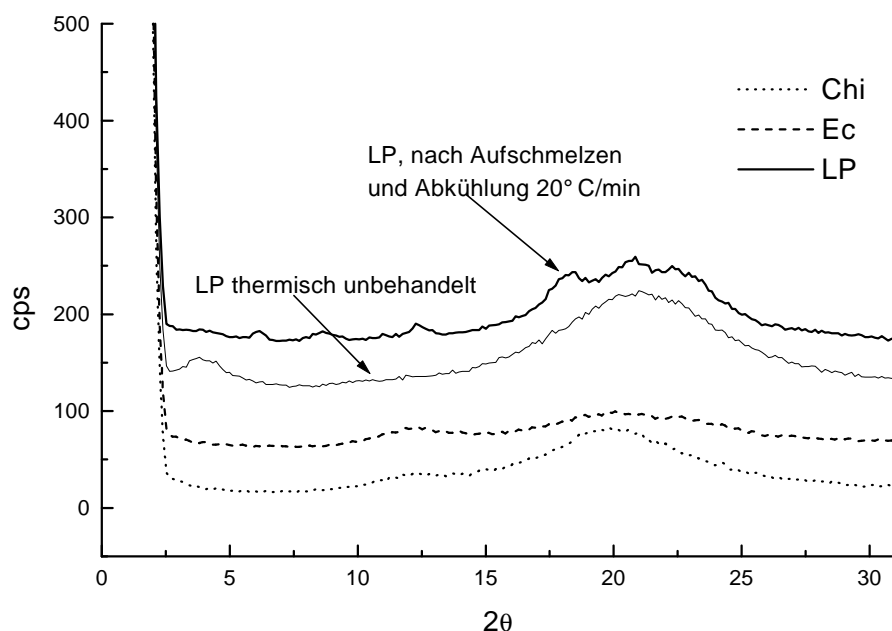


Fig. 7.1: Röntgendiffraktogramme der Polyester Chi, Ec und LP, letzterer thermisch behandelt und unbehandelt.

## 8. Charakterisierung

Die weitere Charakterisierung der Polyester erfolgte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse. An dieser Stelle sollen exemplarisch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie ein Infrarotspektrum von Ec diskutiert werden.

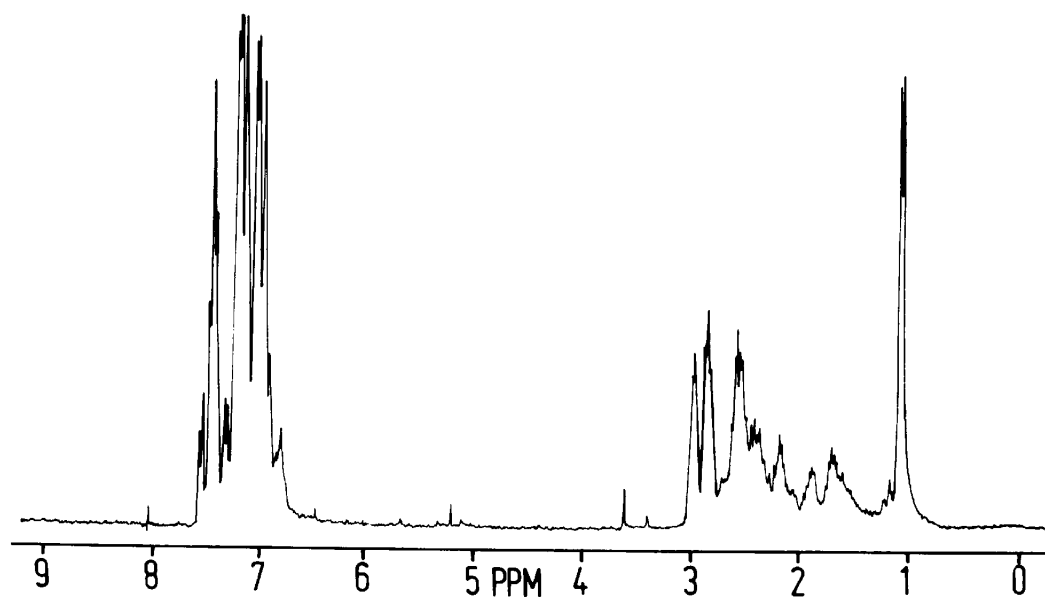
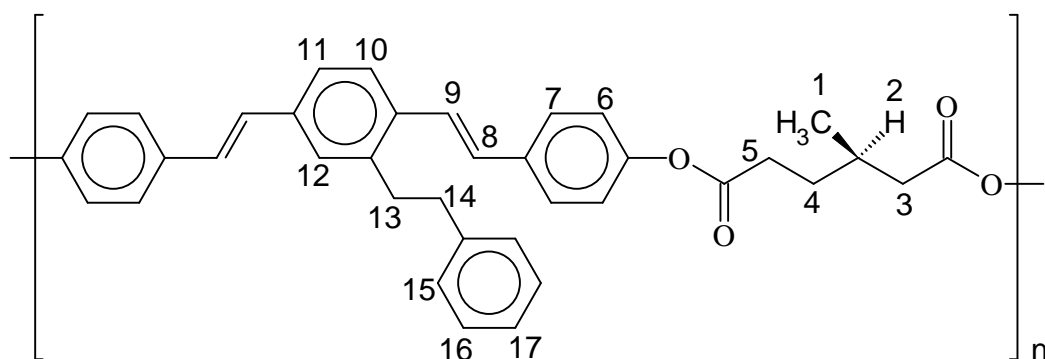


Fig. 8.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ec, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

Tab. 8.1: Signalzuordnung zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ec, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
1,08	d, $^3J=6$ Hz (H 1)	Methylprotonen
1,2-2,6	m (H 2 - H 5)	Methylenprotonen, Methinproton
2,85	dt, $^3J=6$ Hz (H 13)	Methylenprotonen
2,97	dt, $^3J=6$ Hz (H 14)	Methylenprotonen
6,8-7,6	m (H 6 - H 12, H 15 - H 17)	$\text{H}_{\text{arom.}}$ , $\text{H}_{\text{olef.}}$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Methylprotonen der Methyladipinsäure und die Methylenprotonen im Chromophor gut zu erkennen. Insbesondere die Methylenprotonen sind sehr charakteristisch. Die Kopplungskonstante ist mit 6 Hz charakteristisch für eine vicinale Kopplung. Die übrigen Signale des Spacers und auch des Chromophors überlagern sich zu stark um eine weitergehende Zuordnung zu gestatten.

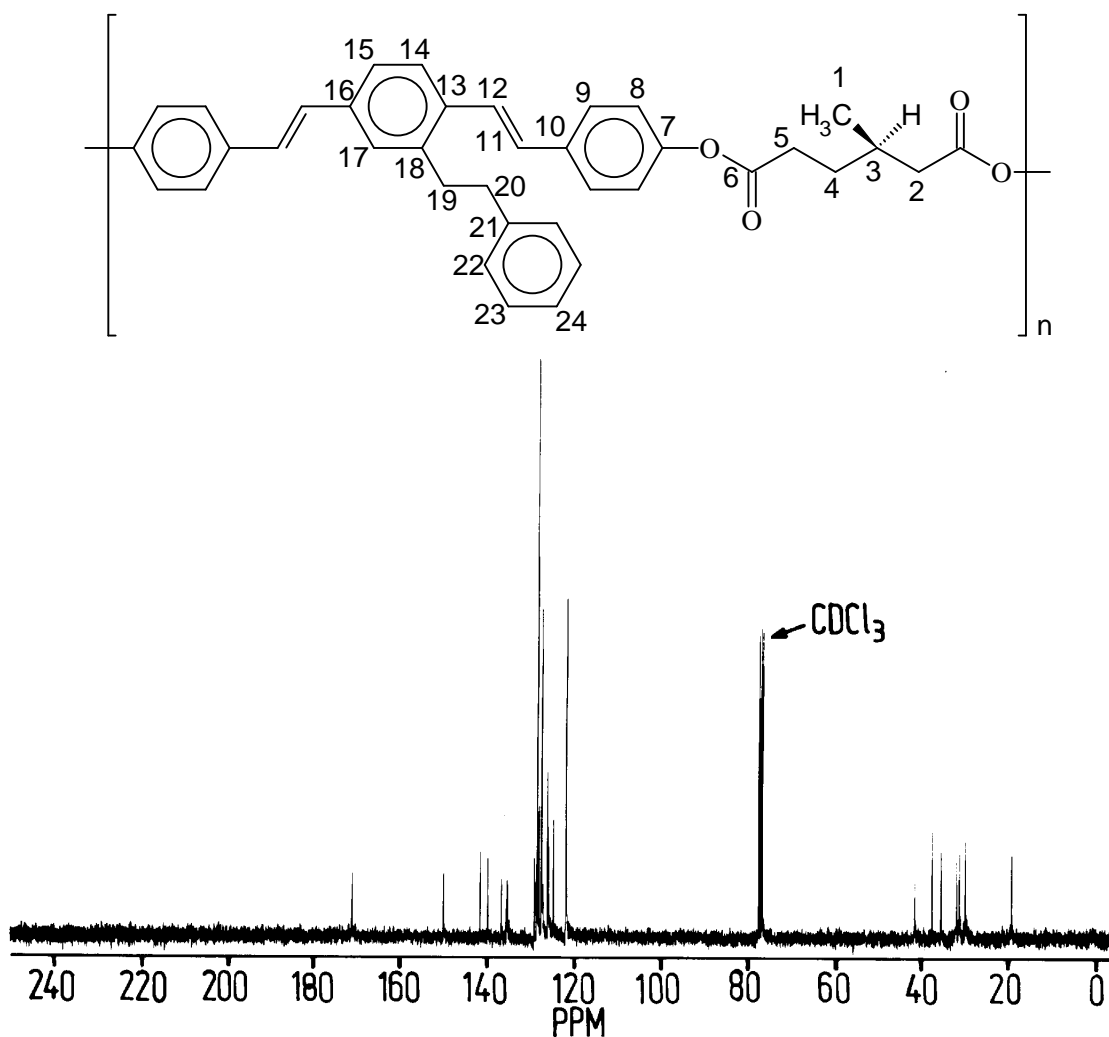


Fig. 8.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Ec, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind insbesondere das Carbonylkohlenstoffatom und die aliphatischen Kohlenstoffatome in Spacer und Chromophor gut zu erkennen und eindeutig zuzuordnen. Dies ist bei den zahlreichen nahe beieinanderliegenden aromatischen und olefinischen Kohlenstoffatomen erschwert.

Tab. 8.2: Signalzuordnung zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Ec, gemessen in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
19,5	s (C 1)	Methylkohlenstoffatom
30,1	s (C 19)	Methylen- $\text{CH}_2$
31,5	s (C 3)	Methin- $\text{CH}_3$
32,1	s (C 4)	Methylen- $\text{CH}_2$
35,6	s (C 5)	Methylen- $\text{CH}_2$
37,6	s (C 20)	Methylen- $\text{CH}_2$
41,5	s (C 2)	Methylen- $\text{CH}_2$
121,8	s (C 8)	$\text{C}_{\text{arom}}$
124,7	s (C 24)	$\text{C}_{\text{arom}}$
125,9	s (C 11)	$\text{C}_{\text{olef}}$
126,0	s (C 17)	$\text{C}_{\text{arom}}$
126,1	s (C 9)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,1	s (C 22)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,4	s (C 23)	$\text{C}_{\text{arom}}$
127,5	s (C 12)	$\text{C}_{\text{olef}}$
128,5	s (C 14)	$\text{C}_{\text{arom}}$
128,6	s (C 15)	$\text{C}_{\text{arom}}$
129,1	s (C 10)	$\text{C}_{\text{arom}}$
135,3	s (C 16)	$\text{C}_{\text{arom}}$
136,6	s (C 13)	$\text{C}_{\text{arom}}$
139,8	s (C 18)	$\text{C}_{\text{arom}}$
141,6	s (C 21)	$\text{C}_{\text{arom}}$
150,1	s (C 7)	$\text{C}_{\text{arom}}$
171,1	s (C 6)	Carbonylkohlenstoffatom

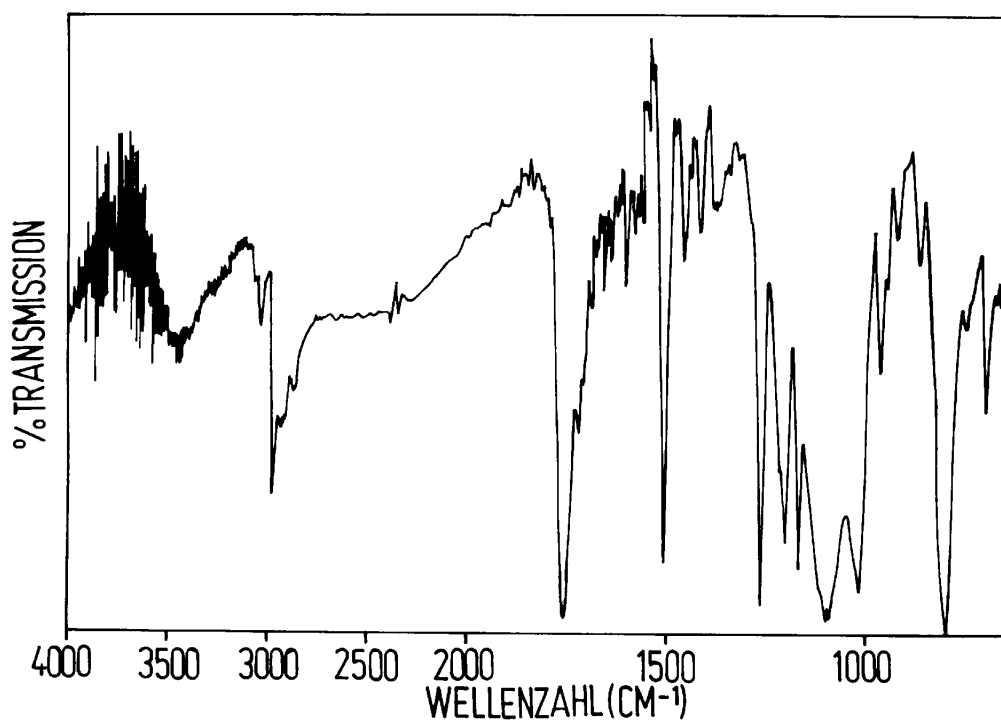


Fig. 8.3: Infrarotspektrum von Ec gemessen als KBr-Pressling

Tab. 8.3: IR-spektroskopische Daten des Polyesters Ec, gemessen als KBr-Pressling

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Zuordnung
3023	w	arom. C-H-Valenzschwingung
2961	s	aliph. C-H-Valenzschwingung
1751	sst	C=O-Valenzschwingung
1600	w	C=C-Valenzschwingung
1507	s	C=C-Valenzschwingung
1261, 1196, 1165, 1097	sst	C-O-Valenzschwingung
1014	s	C-O-Valenzschwingung
962	m	C-H-Def. Schw. d. trans-Doppelbindung
800	sst	1,4-Disubstitution am Aromaten
720	m	CH <sub>2</sub> -rocking-Schwingung

Im Infrarotspektrum zeigt der Polyester typische Banden für die aliphatischen und aromatischen Valenzschwingungen. Die C=O- und C-O-Valenzschwingungen der Esterfunktion sind gut zu erkennen, ebenso wie die Deformationsschwingungen der trans-Doppelbindung. Die Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$  zeigt die 1,4-Disubstitution an Aromaten, an der Bande bei  $720\text{ cm}^{-1}$  ist die CH<sub>2</sub>-rocking-Schwingung zu erkennen.

## **F. Experimenteller Teil**

### **1. Reagenzien und Hilfsmittel**

Aceton: Riedel-de Haën; eingesetzt wie erhalten

Acetylchlorid, Riedel-de Haën; eingesetzt wie erhalten

p-Acetoxystryl: Aldrich, 99%; eingesetzt wie erhalten

Brom: Merck, p.a.; eingesetzt wie erhalten

1-Bromhexan: Aldrich; eingesetzt wie erhalten

4-Bromphenol: Bayer; eingesetzt wie erhalten

p-tert.-Butylstryl: Aldrich; eingesetzt wie erhalten

Chloroform: Riedel-de Haën; eingesetzt wie erhalten

Chloroform-d<sub>1</sub>: Aldrich, 99,8%; eingesetzt wie erhalten

Decandisäuredichlorid: Aldrich, 97%; Reinigung durch Vakuumdestillation,  
Sdp.: 162-163 °C (2mm Hg)

Diethylether: BASF; eingesetzt wie erhalten

N,N-Dimethylformamid (DMF): Bayer, Reinigung durch Vakuumdestillation über Bis-  
(4-isocyanatophenyl))-methan und katalyt. Mengen  
Di-n-butylzinndilaurat, Sdp.: 50 °C (2 mm Hg)

Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>: Fluka, 99,5%; eingesetzt wie erhalten

2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl: Hergestellt nach Vorschrift von Kern et.al.<sup>60,61</sup>

Dodecandisäuredichlorid: Aldrich, 98%; gereinigt durch Vakuumdestillation  
Sdp.: 182-183 °C (2 mm Hg)

Ethanol: Bayer; eingesetzt wie erhalten

Hydrochinon: Bayer, 98%; eingesetzt wie erhalten

Kaliumcarbonat: Merck; eingesetzt wie erhalten

Kaliumhydroxid: Merck; eingesetzt wie erhalten

Magnesiumsulfat: Aldrich; eingesetzt wie erhalten

Methanol: BASF; eingesetzt wie erhalten

R(+)-Methyladipinsäure : Aldrich, eingesetzt wie erhalten

R(+)-Methyladipinsäuredichlorid: hergestellt durch Reaktion von , R(+)-Methyladipinsäure mit

Thionylchlorid, gereinigt durch Vakuumdestillation, Sdp.: 107-109 °C  
(2mm Hg)

Nonandisäuredichlorid: Aldrich, 96%; Reinigung durch Vakuumdestillation,  
Sdp.: 166-160 °C (18mm Hg)

Palladium(II)acetat: Degussa; eingesetzt wie erhalten

Petrolether 40/60: Bayer; eingesetzt wie erhalten

Pyridin: Raschig, Getrocknet durch Destillation über Kaliumhydroxid

Salzsäure: Riedel-de Haën, 37%; eingesetzt wie erhalten

1,1,2,2-Tetrachlorethan: Riedel-de Haën; eingesetzt wie erhalten

Tetrahydrofuran (THF): BASF; Reinigung durch Destillation über Kalium unter  
Stickstoff  
als Schutzgas

Tributylamin: BASF; Reinigung durch Destillation über Kaliumhydroxid

3-Trifluorbenzol: Aldrich; eingesetzt wie erhalten

Triorthotolylphosphin: Hergestellt nach Vorschrift von Sander<sup>62</sup>



Xylol (Isomerengemisch): Bayer; Reinigung durch Destillation über Natrium

## 2. Synthese von 2,5 Dibromhydrochinon

In einem 2 l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und 250 ml Tropftrichter wurden 110 g (1,00 mol) Hydrochinon in 520 ml (5 mol) Eisessig suspendiert und 320 g (102 ml, 2 mol) Brom, gelöst in 100 ml Eisessig, innerhalb von 4 Stunden zugetropft.

Hierbei erwärmte sich das Reaktionsgemisch und das suspendierte Hydrochinon ging in Lösung. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei das reine Produkt ausfiel. Dieses zeigte bei gaschromatographischer Untersuchung eine Reinheit von 100%.

Ausbeute: 45g (168 mmol, 17%)

Schmelzpunkt: 186 °C (Lit.: 186 °C<sup>63</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)

δ/ppm: 7,18 (s, 2H); 8,5 (s, b, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)

δ/ppm: 109,69; 120,81; 148,62

## 3. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol

2,68 g (10 mmol) Dibromhydrochinon wurden unter wasserfreien Bedingungen in einem 100 ml-Stickstoffkolben in 50 ml Pyridin suspendiert und bei einer Temperatur von 0 °C tropfenweise mit 1,56 g (20 mmol) Acetylchlorid versetzt und nach der Zugabe noch 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfiel.

Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt zeigte bei gaschromatographischer Untersuchung eine Reinheit von 100%.

Ausbeute 3,38 g (9,6 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 161 °C (Lit.: 161 °C<sup>64</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)

δ/ppm: 2,32 (s, 6H); 7,63 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ )

$\delta/\text{ppm}$ : 20,50; 115,99; 128,82; 147,62; 168,56

#### 4. Synthese von 3-Trifluormethylstyrol

In einem Autoklaven mit einem Volumen von 300 ml wurden 16,00 g (71,08 mmol) 3-Brombenzotrifluorid, 21,68 g (117,1 mmol) Tributylamin, 79,6 mg (0,35 mmol) Palladium(II)acetat und 486,8 mg (2,13 mmol) Triorthotolylphosphin in 40 ml Dimethylformamid gelöst und ein Überdruck von 50 bar Ethylen aufgedrückt. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 110 °C gerührt und der Reaktionsverlauf nach jeweils 3 Tagen gaschromatographisch überprüft. Es wurden bei nicht vollständigem Umsatz jeweils 79,60 mg (0,35 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und wieder ein Überdruck von 50 bar Ethylen aufgegeben bis der Umsatz vollständig war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und dreimal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die Toluolextrakte wurden mit Natriumcarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Das Produkt siedete bei 58 °C.

Ausbeute: 8,57 g (49,8 mmol, 70%)

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 5,34 (d, 1H); 5,8 (d, 1H); 6,72 (dd, 1H); 7,2-7,63 (m, 4H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 115,6, 122,1, 122,3, 122,7, 122,8, 128,8, 129,1, 135,4, 138,1

#### 5. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-di-(3-trifluormethylstyryl)-benzol

In einem Stickstoffkolben wurden 17,6 g (50 mmol) 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol, 0,22 g (1 mmol) Palladium(II)acetat, 1,824 g (6 mmol) Triorthotolylphosphin, 18,54 g (100 mmol) Tributylamin und 17,22 g (100 mmol) 3-Trifluormethylstyrol in 250 ml Dimethylformamid gelöst und 4 Tage bei einer Temperatur von 120 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in 500 ml 2 molare Salzsäure gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert, zur Entfernung von Palladiumresten über basisches Aluminiumoxid filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,5 g (22,55 mmol, 45% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 237 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 2,42 (s, 6H); 7,11-7,7 (m, 14H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 21,2, 120,6, 122,9, 123,5, 125,2, 129,3, 129,8, 130,4, 130,5, 148,6, 164,1

IR (KBr): 3041 w, 2964 m, 2933 m, 1746 ss, 1589 w, 1330 sst, 1220 sst, 1158 sst, 1112 sst, 962 m

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 349 nm

ε = 60681,8 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Massenspektrum (m/e)%: 534/19,6 (M<sup>+</sup>), 492/9, 426/100, 451/29, 450/100,  
43/61, 28/16

Elementaranalyse:

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub> (534,13) ber.: C 62,91 H 3,77  
gef.: C 62,55 H 3,42

## 6. Synthese von 2,5 Di-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon

In einem mit Rückflußkühler und Rückschlagventil nach Stutz versehenem 500 ml Stickstoffkolben wurden 1,57 g (2,94 mmol) 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(3 trifluormethylstyryl)-benzol unter Luft-und Wasserausschluß in 20 ml Methanol suspendiert, in dem zuvor 1,68 g (30 mmol) Kaliumhydroxid gelöst worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen rasch in 150 ml eisgekühlte 2 molare Salzsäure eingegossen und sofort abfiltriert. Das Produkt wurde mit 500 ml Wasser nachgewaschen, aus Toluol umkristallisiert und 3 Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,27 g (2,82 mmol, 96% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 220 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 6,9-7,4 (m, 14H); 9,55 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 114,3, 121,1 122,4, 123,3, 124,4, 126,5, 127,2, 130,1, 138,3, 148,2

IR (KBr): 3323 s, 2963 w, 2921 w, 1590 w, 1429 sst, 1332 sst, 1179 sst,  
1121 sst, 953 sst, 887 m, 794 m, 694 w, 661 w

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 394 nm, 326 nm

$\epsilon$  = 33607,0 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Massenspektrum (m/e)%: 451/18 (M<sup>+</sup>), 460/100, 177/10, 173/9, 28/9

Elementaranalyse:

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(450.11) ber.: C 63,99 H 3,58  
gef.: C 63,67 H 3,47

## 7. Synthese von 4-Bromhexyloxybenzol<sup>65</sup>

30 g (180 mmol) 1-Bromhexan und 35,5 g 4-Bromphenol (205 mmol) wurden in 75 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 60 g (0,435 mol) Kaliumcarbonat in 300 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlung zweimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden nacheinander mit Wasser, 5%iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde bei 120°C im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 32,4 g (126 mmol, 70%)

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm : 0,9 (t, 3H); 1,2-1,54 (m, 6H); 1,75 (qt, 2H); 3,89 (t, 2H); 6,75 (d, 2H); 7,35 (d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm : 14,1, 22,6, 25,7, 29,2, 31,6, 68,3, 112,6, 116,4, 132,2, 158,3

## 8. Synthese von 4-Hexyloxystyrol

In einem Autoklaven mit einem Volumen von 300 ml wurden 20 g (78,1 mmol) 4-Bromhexyloxybenzol, 24,4 g (131,7 mmol) Tributylamin, 89,6 mg (0,4 mmol) Palladium(II)acetat und 548 mg (2,4 mmol) Triorthotolylphosphin in 40 ml Dimethylformamid gelöst und ein Überdruck von 50 bar Ethylen aufgedrückt. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 110 °C gerührt und der Reaktionsverlauf nach jeweils 3 Tagen

gaschromatographisch überprüft. Es wurden bei nicht vollständigem Umsatz jeweils 89,6 mg (0,4 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und wieder ein Überdruck von 50 bar Ethylen aufgegeben bis der Umsatz vollständig war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und dreimal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die Toluolextrakte wurden mit Natriumcarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde bei 160°C im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 10,95 g (53,6 mmol, 67%)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 0,91 (t, 3H); 1,3-1,5 (m, 6H); 1,76 (qt, 2H); 3,94 (t, 2H); 5,1 (d, 1H); 5,58 (d, 1H); 6,7 (q, 1H); 6,84 (d, 2H); 7,32 (d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 13,9, 22,5, 25,5, 29,1, 31,5, 68,0, 111,3, 114,4, 127,3, 130,1, 136,2, 158,9

## 9. Synthese von 1,4-Diacetoxy-2,5-di-(4-hexyloxystyryl)benzol

In einem Stickstoffkolben wurden 17,6 g (50 mmol) 1,4-Diacetoxy-2,5-dibrombenzol, 0,22 g (1 mmol) Palladium(II)acetat, 1,824 g (6 mmol) Triorthotolylphosphin, 18,54 g (100mmol) Tributylamin und 20,42 g (100 mmol) 4-Hexyloxystyrol in 250 ml Dimethylformamid gelöst und 4 Tage bei einer Temperatur von 120 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in 500 ml 2 molare Salzsäure gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert, zur Entfernung von Palladiumresten über basisches Aluminiumoxid filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,2 g (27 mmol, 54% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 150 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm : 0,87 (t, 6H); 1,2-1,5 (m, 12H); 1,7 (dt, 4H); 2,3 (s, 6H); 3,93 (t, 4H);  
6,7-7,4 (m, 14H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 14,0, 20,9, 22,6, 25,7, 29,2, 31,6, 68,1, 114,7, 119,8, 126,1, 127,3, 127,9, 130,0, 131,1, 145,7, 159,3, 169,1

IR (KBr): 3041 w, 2929 m, 2853 m, 1755 ss, 1604 w, 1513 sst, 1241 sst, 1199 sst, 1149 sst, 963 m, 823 m

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 370 nm

$\epsilon$  = 46923,7 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Massenspektrum (m/e)%: 598/100 (M<sup>+</sup>), 556/31, 515/21, 514/62, 346/16,  
121/16, 43/65, 28/10

Elementaranalyse:

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> (598,78)    ber.:    C 76,21   H 7,75  
                                 gef.:    C 76,53   H 7,92

## 10. Synthese von 2,5 Di-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon

In einem mit Rückflußkühler und Rückschlagventil nach Stutz versehenem 500 ml Stickstoffkolben wurden 1,76 g (2,94 mmol) 1,4-Diacetoxy-2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)benzol unter Luft-und Wasserausschluß in 20 ml Methanol suspendiert, in dem zuvor 1,68 g (30 mmol) Kaliumhydroxid gelöst worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen rasch in 150 ml eisgekühlte 2 molare Salzsäure eingegossen und sofort abfiltriert. Das Produkt wurde mit 500 ml Wasser nachgewaschen, aus Toluol umkristallisiert und 3 Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,44 g (2,79 mmol, 95% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 241 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, THF-d<sub>4</sub>):

$\delta$ /ppm : 0,88 (t, 6H); 1,2-1,5 (m, 12H); 1,6 (dt, 4H); 3,84 (t, 4H); 6,7-7,3 (m, 14H);  
7,76 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, THF-d<sub>4</sub>):

$\delta$ /ppm = 16,1, 25,3, 28,4, 32,1, 34,3, 70,4, 114,7, 117,1, 124,1, 127,5, 129,7, 129,9, 133,6,  
151,1, 161,5

IR (KBr): 3320 s, 2934 s, 2855 s, 1605 s, 1513 m, 1427 s, 1243 sst, 1184 sst, 971 s, 855 m,  
821 m

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 396 nm, 330 nm

$$\epsilon = 31175,4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Massenspektrum (m/e)%: 514/100 (M+), 512/19, 107/10, 43/55, 28/15

Elementaranalyse:

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (514.71) ber.: C 79,34 H 8,22

gef.: C 79,11 H 8,01

## 11. Synthese von 1,4 Di-(p-acetoxystyryl)phenethylbenzol

In einem Stickstoffkolben wurden 8,45 g (25 mmol) 2,5-Dibromphenethylbenzol, 0,11 g (0,5 mmol) Palladium(II)acetat, 0,912 g (3 mmol) Triorthotolylphosphin, 9,27 g (50 mmol) Tributylamin und 8,1 g (50 mmol) 4-Acetoxystyrol in 125 ml Dimethylformamid gelöst und 48 h bei einer Temperatur von 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in 250 ml 2 molare Salzsäure gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert, zur Entfernung von Palladiumresten über basisches Aluminiumoxid filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,78 g (15,5 mmol, 62% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 149 °C

$^1\text{H}$ -NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,54 (s, 6H); 2,94 (dd, 2H); 3,08 (dd, 2H); 6-97-7,8 (m, 20H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 30,5, 35,6, 37,6, 124,7, 125,7, 126,1, 126,5, 126,6, 127,6, 128,1, 128,5, 128,7, 128,8, 130,2, 135,4, 137,2, 137,5, 140,2, 141,3, 142,2, 168,6

IR (KBr): 3022 w, 2926 w, 2871 w, 1759 ss, 1599 m, 1508 s, 1215 sst, 1184 sst, 1164 sst, 967 m, 838 m

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 352 nm

$$\epsilon = 68617,9 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Massenspektrum (m/e)%: 502/100 (M+), 461/26, 460/49, 419/18, 418/57, 327/30, 311/21, 305/37, 233/16, 222/10, 165/10, 142/10, 119/16, 107/51, 105/16, 91/48, 43/49

Elementaranalyse:

$C_{34}H_{30}O_4$ (502.61) ber.: C 81,25 H 6,02  
gef.: C 79,99 H 6,01

## 12. Synthese von 1,4 Di-(p-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol

In einem mit Rückflußkühler und Rückschlagventil nach Stutz versehenem 500 ml Stickstoffkolben wurden 1,48 g (2,94 mmol) 1,4 Di-(4-acetoxystyryl)-1-phenethylbenzol unter Luft- und Wasserausschluß in 20 ml Methanol suspendiert, in dem zuvor 1,68 g (30 mmol) Kaliumhydroxid gelöst worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen rasch in 150 ml eisgekühlte 2 molare Salzsäure eingegossen und sofort abfiltriert. Das Produkt wurde mit 500 ml Wasser nachgewaschen, aus Toluol umkristallisiert und 3 Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,45 g (2,88 mmol, 98% d. Theorie)

Schmelzpunkt: 195 °C

$^1H$ -NMR (300MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta/ppm$  : 2,85 (dd, 2H); 3,05 (dd, 2H); 7,0-7,6 (m, 20H); 9,63 (s, 2H)

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta/ppm$  = 36,7, 38,5, 115,3, 115,4, 121,7, 124,1, 124,7, 125,1, 125,7, 127,2, 127,6, 127,7, 128,1, 128,2, 129,3, 131,9, 136,1, 138,9, 141,4 158,3

IR (KBr): 3265 sst, 3022 w, 2937 w, 1594 s, 1511 sst, 1460 m, 1240 sst, 1169 s, 962 m, 829 m

UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 358 nm

$\epsilon$  = 38585,3 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Massenspektrum (m/e)%: 418/83 (M<sup>+</sup>), 327/12, 306/14, 305/100, 233/10, 165/19, 119/12, 107/36, 91/31, 28/41

Elementaranalyse:

$C_{30}H_{24}O_2$ (416,52) ber.: C 86,51 H 5,81  
gef.: C 86,23 H 5,71



## 13. Synthese von araliphatischen Polyestern mit $\pi$ -konjugierten Segmenten

### 13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von araliphatischen Polyestern

In einem 100 ml-Dreihalsrundkolben, welcher mit einem Rückflußkühler und einem Rückschlagventil nach Stutz versehen worden war, wurden 3,0 mmol des aliphatischen Dicarbonsäuredichlorids und 3,0 mmol des Distyrylbenzolderivates in 25 ml Xylol suspendiert. Der Reaktionsansatz wurde anschließend 48 h am Rückfluß gekocht. Während der Reaktionsdauer wurde ein schwacher Argonstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Methanol eingetropft, wobei das gebildete Polymer ausfiel. Das Produkt wurde anschließend zweimal aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Methanol umgefällt und 20 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

### 13.2 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] (CC)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,59 g (3 mmol) R(+)-3-Methylhexandisäuredichlorid und 1,35 g (3mmol) 2,5 Di-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon die Reaktion bei 155 °C gestattet.

Ausbeute: 1,8 g (93% d. Theorie)

$$T_g = 92\text{ °C}$$

$$T_m = 246\text{ °C}$$

$$\eta_{\text{inh, } 25^\circ\text{C, TCE}} = 0,15\text{ dl/g}$$

IR (KBr) : 3045 w, 2963 m, 2922 m, 1746 sst, 1606 w, 1330 sst, 1260 s, 1113 sst, 959 m, 792 s

UV/VIS (TCE):  $\lambda_{\text{max}} = 348\text{ nm}$

$$\epsilon = 26286,9\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Elementaranalyse:

$(C_{31}H_{24}O_4F_6)_n(574,52)$       ber.: C 64,81 H 4,21  
gef.: C 65,14 H 4,69

### **13.2 Synthese von Poly-[oxynonandioyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] (C7)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,675 g Nonandisäuredichlorid 1,351 g 2,5 Di-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon die Reaktion bei 155 °C gestattet.

Ausbeute: 1,92g (95% d. Theorie)

$T_g = 70\text{ °C}$

$T_m = 223\text{ °C}$

$\eta_{inh, 25^\circ C, TCE} = 0,10\text{ dl/g}$

IR (KBr): 3043 m, 2928 s, 2855 m, 1751 sst, 1589 w, 1418 m, 1330 sst, 1259 s, 1116 sst,  
1072 sst, 957m, 791 s

UV/VIS (TCE):  $\lambda_{max} = 343\text{ nm}$

$\epsilon = 50047,3\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(C_{33}H_{28}O_4 F_6)_n(602,57)$       ber.: C 65,78 H 4,68  
gef.: C 65,11 H 4,94

### **13.3 Synthese von Poly-[oxydecandioyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H8)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,72g (3mmol) Decandisäuredichlorid und 1,54 g (3 mmol) 2,5 Di-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon die Reaktion nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift gestattet.

Ausbeute: 2,12g (94% d. Theorie)

$T_g = -1,7\text{ °C}$

$T_m = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\eta_{\text{inh, } 25^{\circ}\text{C, TCE}} = 0,10\text{ dl/g}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 0,83 (t, 6H); 1,2-1,8 (m, 28H); 2,56 (t, 4H); 3,87 (t, 4H); 6,6-7,3 (m, 14H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 13,8, 22,4, 24,7, 24,9, 25,6, 28,9, 29,1, 31,4, 33,9, 34,2, 68,2, 114,6, 118,7, 119,7, 127,8, 129,5, 129,9, 130,8, 145,6, 159,2, 171,8

IR (KBr) : 3036 w, 2926 sst, 2853 sst, 1754 sst, 1604 s, 1513 sst, 1257 s, 1173 s, 959 m, 803 w

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 367\text{ nm}$

$\epsilon = 9194,4\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_6)_n$  (680,93) ber.: C 77,61 H 8,29

gef.: C 77,99 H 7,81

### **13.4 Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H7)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,68g (3mmol) Nonandisäuredichlorid und 1,54g (3mmol) 2,5-Bis-(4-Hexyloxystyryl)hydrochinon umgesetzt.

Ausbeute: 1,84 g (83% d. Theorie)

$T_g = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_m = 126\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\eta_{\text{inh, } 25^{\circ}\text{C, TCE}} = 0,09\text{ dl/g}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 0,83 (t, 6H); 1,2-1,8 (m, 26H); 2,56 (t, 4H); 3,87 (t, 4H); 6,7-7,3 (m, 14H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 14,1, 22,6, 24,3, 25,1, 25,8, 29,1, 29,3, 31,6, 34,4, 68,2, 114,8, 118,8, 119,9, 128,0, 129,7, 130,1, 131,1, 145,8, 159,4, 172,1

IR (KBr) : 3036 w, 2927 sst, 2855 s, 1755 sst, 1604 s, 1513 sst, 1259 s, 1173 s, 1140 m, 1027 m, 960 w, 804 w

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$

$\epsilon = 10892,9 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{O}_6)_n(666,90)$  ber.: C 77,44 H 8,16  
gef.: C 77,17 H 8,04

### **13.5 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (LP)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,59 g (3mmol) R(+)-3-Methylhexandisäuredichlorid und 1,54 g (3mmol) 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,98 g (93% d. Theorie)

$T_g = 48 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_m = 189 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\alpha] = + 6,8 (\text{CHCl}_3)$

$\eta_{\text{inh, } 25^\circ\text{C, TCE}} = 0,11 \text{ dl/g}$

$^1\text{H}$ -NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 0,83 (t, 6H); 1,11 (d, 3H); 1,2-1,7 (m, 18H); 2,4-2,7 (m, 5H); 3,82 (t, 4H); 6,7-7,3 (m, 14H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 14,1, 20,2, 22,7, 22,8, 25,9, 26,0, 25,8, 29,4, 29,6, 31,7, 31,8, 68,2, 114,8, 118,8, 119,9, 128,1, 129,7, 130,1, 131,1, 145,8, 159,5, 171,0

IR (KBr) : 3032 w, 2929 sst, 2856 s, 1756 sst, 1604 sst, 1512 m, 1248 sst, 1173 s, 1115 s, 1027 m, 960 w, 818m, 522 m

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 362 nm

$\epsilon$  = 62047,5 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Elementaranalyse:

(C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>(638,84) ber.: C 77,08 H 7,89

gef.: C 76,91 H 7,57

### **13.6 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-biphenyl-1,2-ethenyl-1,4-phenyl] (CHI)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,59 g (3mmol) R(+)-3-Methylhexandisäuredichlorid und 1,17 g (3mmol) 2,5-Di-(4-hydroxystyryl)-biphenyl die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,67 g (95% d. Theorie)

$T_g$  = 146 °C

$\eta_{\text{inh}}$ , 25°C, TCE = 0,57 dl/g

$[\alpha]$  = + 30,10 (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm : 1,05 (d,3H); 1,2-2,6 (m, 7H); 6,8-7,5 (m, 20H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm : 20,2, 31,8, 33,2, 34,0, 43,1, 119,9, 122,6, 126,3, 127,1, 127,3, 127,8, 127,9, 128,0, 129,0, 130,7, 134,2, 136,4, 138,5, 139,0, 142,5, 151,1, 171,0

IR (KBr) : 3031 w, 2963 sst, 2871 s, 1754 sst, 1599 m, 1504 s, 1261 m, 1196 s, 1165 s, 1118 s, 1014 m, 962 m, 804 w, 522 w

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 357 nm

$\epsilon$  = 27300,3 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Elementaranalyse:

$(C_{35}H_{30}O_4)_n(514,62)$  ber.: C 81,69 H 5,88

gef.: C 81,31 H 5,37

### **13.7 Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (Ec)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,59 g (3mmol) R(+)-3-Methylhexandisäuredichlorid und 1,25 g (3mmol) 1,4 Di-(4-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,77 g (95% d. Theorie)

$T_g = 63\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_i = 253\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\eta_{inh, 25^{\circ}\text{C}, \text{TCE}} = 0,17\text{ dl/g}$

$[\alpha] = + 7,9\text{ (CHCl}_3\text{)}$

$^1\text{H-NMR (300MHz, CDCl}_3\text{)}$ :

$\delta/\text{ppm}$  : 1,08 (d, 3H); 1,2-2,6 (m, 7H); 2,85 (dt, 2H); 2,97 (dt, 2H); 6,8-7,6 (m, 20H)

$^{13}\text{C-NMR (75 MHz, CDCl}_3\text{)}$ :

$\delta/\text{ppm}$  : 19,5, 30,1, 31,5, 32,1, 35,6, 37,6, 41,5, 121,8, 124,7, 125,9, 126,0, 126,1, 127,1, 127,4, 127,5, 128,5, 128,6, 129,1, 135,3, 136,6, 139,8, 141,6, 150,1, 171,1

IR (KBr) : 3023 w, 2961 s, 1751 sst, 1600 w, 1507 s, 1261 sst, 1196 sst, 1165 s, 1097 sst, 1014 s, 962 w, 800sst,

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 349\text{ nm}$

$\epsilon = 66620,0\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(C_{37}H_{34}O_4)_n(524,67)$  ber.: C 81,89 H 6,32

gef.: C 81,54 H 6,17

### **13.8 Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylene-2,5-phenethylphenylene-1,2-ethenylene-1,4-phenylene] (E7)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,68 g (3mmol) Nonandisäuredichlorid und 1,25 g (3mmol) 1,4 Di-(4-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,79 g (93 % d. Theorie)

$T_g = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_i = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\eta_{inh, 25^{\circ}\text{C}, \text{TCE}} = 0,17\text{ dl/g}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,1-1,6 (m, 6H); 1,7 (dt, 4H); 2,5 (t, 4H); 2,85 (dt, 2H); 2,97 (dt, 2H); 6,9-7,5 (m, 20H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 24,9, 28,8, 34,1, 34,4, 35,6, 37,6, 121,9, 124,6, 125,8, 126,0, 126,1, 127,4, 127,5, 128,0, 128,4, 128,5, 129,1, 136,6, 139,7, 141,6, 150,1, 172,1

IR (KBr) : 3021 w, 2928 m, 2852 m, 1755 sst, 1599 w, 1507 s, 1261 w, 1200 s, 1166 sst, 1124 s, 1014 w, 964 w, 804 w, 525 w

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max} = 350\text{ nm}$

$\epsilon = 95897,4\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{O}_4)_n(570,73)$  ber.: C 82,08 H 6,71

gef.: C 81,64 H 6,37

### 13.9 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (E8)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,72 g (3mmol) Decandisäuredichlorid und 1,25 g (3mmol) 1,4 Di-(4-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,83 g (93% d. Theorie)

$$T_g = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_i = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{\text{inh}, 25^{\circ}\text{C}, \text{TCE}} = 0,27\text{ dl/g}$$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,1-1,6 (m,8H); 1,69 (dt, 4H); 2,50 (t, 4H); 2,85 (dt, 2H); 2,97 (dt, 2H); 6,8-7,6 (m, 20H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 24,7, 28,8, 34,2, 34,4, 35,4, 37,4, 121,6, 124,4, 125,6, 125,8, 127,1, 127,2, 127,8, 128,2, 128,9, 136,3, 139,5, 140,2, 142,4, 149,9, 171,9

IR (KBr) : 3021 w, 2921 m, 2849 m, 1754 sst, 1599 w, 1506 s, 1261 m, 1199 s, 1166 s, 1123 s, 1014 m, 962 w, 798 m, 520 m

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 348\text{ nm}$

$$\epsilon = 40354,2\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_4)_n(584,76)$  ber.: C 82,16 H 6,89  
gef.: C 81,84 H 6,47



### 13.10 Synthese von Poly-[oxydodecandiolyoxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (E10)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,80 g (3mmol) Dodecandisäuredichlorid und 1,25 g (3mmol) 1,4 Di-(4-hydroxystyryl)-1-phenethylbenzol die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,86 g (91% d. Theorie)

$$T_g = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_i = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{\text{inh}, 25^{\circ}\text{C}, \text{TCE}} = 0,16\text{ dl/g}$$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,2-1,6 (m, 12H); 1,68 (dt, 4H); 2,49 (t, 4H); 2,85 (dt, 2H); 2,96 (dt, 2H); 6,8-7,6 (m, 20H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 25,1, 29,2, 29,3, 29,5, 34,2, 34,5, 37,7, 121,9, 124,7, 125,9, 126,1, 126,2, 127,4, 127,5, 127,6, 128,1, 128,5, 135,5, 140,3, 142,5, 150,3, 172,4

IR (KBr) : 3021 w, 2920 s, 2846 s, 1756 sst, 1599 w, 1507 s, 1262 s, 1199 s, 1166 s, 1128 s, 1014 s, 963 m, 799 m

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ nm}$

$$\epsilon = 60933,3\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_4)_n(612,81)$  ber.: C 82,32 H 7,24

gef.: C 81,94 H 6,97

## **14. Synthese von Poly-[oxydecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethen- nylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethen-nylen-1,4-phenylen] und Oxydodecandioyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)-Copolyestern**

### **14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Poly- [oxydecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethen-nylen-1,4-(trifluormethyl)phe- nylen-1,2-ethen-nylen-1,4-phenylen] und Oxydodecandioyloxy-4,4'-(2,2'- dimethylbiphenylen)-Copolyestern**

In einem 100 ml-Dreihalsrundkolben, welcher mit einem Rückflußkühler und einem Rückschlagventil nach Stutz versehen worden war, wurden 0,80 g (3,0 mmol) Dodecandisäuredichlorid und die entsprechenden Mengen 1,4-Bis(hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl in 25 ml Xylol suspendiert. Der Reaktionsansatz wurde anschließend 72 h am Rückfluß gekocht. Dabei wurde ein schwacher Argonstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Methanol eingetropft, wobei das gebildete Polymer ausfiel. Das Produkt wurde anschließend zweimal aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Methanol umgefällt und 20 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

### **14.2 Synthese von Poly-[oxydecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethen-nylen- 1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethen-nylen-1,4-phenylen]-co-[oxydo- decan-dioyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P25050)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,80 g (3mmol) Dodecandisäuredichlorid, 0,57 g (1,5 mmol) 1,4-Bis(hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und 0,32 g (1,5 mmol) 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,44 g (85% d. Theorie)

$T_g = 23\text{ °C}$

$T_i = 164\text{ °C}$

$T_m = 140\text{ °C}$

$\eta_{\text{inh, 25}^\circ\text{C, TCE}} = 0,33 \text{ dl/g}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz, Tetrachloethan- $\text{d}_2$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,2-1,5 (m, 32H); 1,97 (s, 6H); 2,49 (t, 8H); 6,8-7,6 (m, 21H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Tetrachloethan- $\text{d}_2$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 13,5, 20,06, 24,8, 29,2, 34,2, 118,6, 121,9, 122,6, 123,9, 127,0, 127,5, 127,7, 129,0, 129,3, 130,2, 131,0, 134,3, 134,4, 136,8, 137,5, 138,0, 138,1, 149,5, 150,5, 172,5

IR (KBr) : 2982 sst, 2922 sst, 1758 sst, 1702 sst, 1599 w, 1508 s, 1262 s, 1220 s, 1155 s, 1121 s, 1058 m, 804 m

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$

$\epsilon = 286720 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{30,5}\text{H}_{33,5}\text{F}_{1,5}\text{O}_4)_n(462,59)$  ber.: C 74,37 H 6,85

gef.: C 73,73 H 7,27

### **14.3 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P27030)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,80 g (3mmol) Dodecandisäuredichlorid, 0,80 g (2,1 mmol) 1,4-Bis(hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und 0,19 g (0,9 mmol) 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,54 g (86% d. Theorie)

$T_g = 48 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_i = 176 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_m = 198 \text{ }^\circ\text{C}$

$\eta_{\text{inh, 25}^\circ\text{C, TCE}} = 0,30 \text{ dl/g}$

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, Tetrachloethan-d<sub>2</sub>):

δ/ppm : 1,2-1,5 (m, 160H); 1,97 (s, 18H); 2,49 (t, 40H); 6,6-7,6 (m, 123H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Tetrachloethan-d<sub>2</sub>):

δ/ppm : 13,6, 20,1, 24,9, 29,2, 34,2, 118,7, 121,9, 122,7, 123,9, 127,0, 127,5, 127,7, 129,3, 129,3, 130,2, 131,2, 134,3, 134,7, 136,3, 137,6, 138,0, 138,1, 149,6, 150,5, 172,3

IR (KBr) : 2926 s, 2851 s, 1757 sst, 1601 m, 1508 s, 1263 m, 1166 s, 1117 s, 800 m

UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 343 nm

ε = 19149 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

Elementaranalyse:

(C<sub>32,3</sub>H<sub>34,1</sub>F<sub>2,1</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>(526,22) ber.: C 73,72 H 6,85

gef.: C 73,73 H 7,27

#### **14.4 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenyl)] (P29010)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,80 g (3mmol) Dodecandisäuredichlorid, 1,03 g (2,7 mmol) 1,4-Bis(hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol und 0,02 g (0,3 mmol) 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,68 g (91% d. Theorie)

T<sub>g</sub> = 63 °C

T<sub>i</sub> = 286 °C

T<sub>m</sub> = 253 °C

η<sub>inh</sub>, 25°C, TCE = 0,34 dl/g

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, Tetrachloethan-d<sub>2</sub>):

δ/ppm : 1,2-1,7 (m, 160H); 1,97 (s, 6H); 2,49 (t, 40H); 6,8-7,8 (m, 141H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, Tetrachloethan- $\text{d}_2$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 13,6, 20,1, 24,9, 29,3, 34,3, 118,7, 121,9, 122,7, 123,9, 127,0, 127,5, 127,7, 129,3, 129,3, 130,2, 131,2, 134,4, 134,8, 136,3, 137,6, 138,0, 138,1, 149,6, 150,5, 172,3

IR (KBr) : 2926 sst, 2851 s, 1755 sst, 1600 m, 1508 s, 1263 s, 1201 s, 1166 s, 1118 s, 1058 m, 804 w

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$

$\epsilon = 13370 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{34,1}\text{H}_{34,7}\text{F}_{2,7}\text{O}_4)_n(559,84)$  ber.: C 73,16 H 6,25

gef.: C 72,72 H 6,12

## **14.5 Synthese von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (P2100)**

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift wurden 0,80 g (3mmol) Dodecandisäuredichlorid und 1,15 g (3,0 mmol) 1,4-Bis(hydroxystyryl)-2-trifluormethylbenzol die Reaktion gestattet.

Ausbeute: 1,76 g (90% d. Theorie)

$T_g = 66 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_i = 189 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_m = 217 \text{ }^\circ\text{C}$

$\eta_{\text{inh, } 25^\circ\text{C, TCE}} = 0,19 \text{ dl/g}$

$^1\text{H}$ -NMR (300MHz, Tetrachloethan- $\text{d}_2$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 1,3-1,7 (m, 16H); 2,49 (t, 4H); 6,8-7,6 (m, 15H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, Tetrachloethan- $\text{d}_2$ ):

$\delta/\text{ppm}$  : 20,06, 25,0, 29,3, 34,3, 118,6, 123,1, 127,5, 127,7, 129,0, 129,3, 130,2, 131,2, 134,3, 134,4, 136,8, 137,5, 150,3, 172,3

IR (KBr) : 2930 sst, 2847 sst, 1755 sst, 1600 w, 1508 s, 1265 m, 1202 s, 1167 s, 1118 sst, 1049 s, 1014m, 799 m

UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$

$\epsilon = 82675 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_4)_n(576,66)$       ber.: C 72,90 H 6,12  
gef.: C 72,11 H 6,17

## 15. Herstellung von Leuchtdioden

Zur Herstellung der in Abschnitt E 6 vermessenen Leuchtdioden wurden von den Polyestern Chi, Ec und LP 2%ige (Gew.%) Lösungen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan hergestellt. Diese wurden zur Entfernung von Staubteilchen durch einen Milliporefilter mit einer Porenweite von  $0,2 \mu\text{m}$  filtriert. An einem mit ITO beschichteten Glasträger (Fa. Balzer) wurde zur Verhinderung von Kurzschlüssen die ITO-Schicht an zwei Rändern mit einer Zinkpulver-Salzsäure-Mischung entfernt. Das Glassubstrat wurde mit Tetrahydrofuran und Wasser im Ultraschallbad, anschließend mit Linsenpapier gereinigt. Die Lösung wurde auf die mit ITO beschichtete Seite des Glassubstrates aufgetropft und für eine Dauer von 10 Sekunden bei einer Drehzahl von 2000 Umdrehungen pro Minute spingecoatet. Auf das Polymer wurde eine Aluminiumschicht als negative Elektrode aufgedampft und mit Silberleitkleber und Kupferdraht kontaktiert. Ein Schema des Aufbaus findet sich in Fig. 15.1.

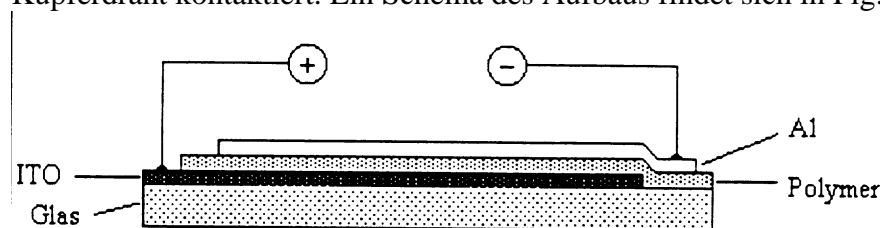


Fig. 15.1 Schematische Darstellung des Aufbaus der Einschicht-Leuchtdioden.

## **G. Analytik**

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

Es wurde ein Differential-Kalorimeter mit einer Meßzelle DSC 30 der Firma Mettler in Verbindung mit einem Thermoanalyseprozessor TC 10 benutzt. Hierbei wurden 10-15 mg der zu untersuchenden Substanz in einen Aluminiumtiegel eingewogen und unter Stickstoff vermessen. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten betrugen 10 °C/min.

### **Thermogravimetrische Analyse**

Diese Untersuchungen wurden an einer Thermowaage vom Typ TG 50 mit einem Thermoanalyse-Prozessor der Firma Mettler durchgeführt. 10-20 mg der zu untersuchenden Substanz wurden in 150 µl-Korundtiegel eingewogen und unter Stickstoff vermessen. Die Heizrate betrug 20 °C/min.

### **Fluoreszenzspektrometrie**

Die Fluoreszenzspektren wurden aufgenommen mit einem Fluoreszenzspektrometer des Typs RF 1502 der Firma Shimadzu. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwandt. Die Konzentration betrug 20 µg/ml.

### **Infrarotspektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transformationsspektrometer FTIR 1600 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge untersucht.

### **UV/VIS Spektroskopie**

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer vom Typ Lambda 9 aufgenommen. Es wurden Lösungen mit einer Konzentration von 20 µg/ml in 10 mm Quarzküvetten vermessen.

### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

### **Gaschromatographie**

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an einem Gaschromatographen des Typs HP 4850 Serie II+ der Firma Hewlett-Packard. Die Trennungen erfolgten über eine gepackte Säule der Länge 25 m mit einer Füllung von DB 5 (95% Dimethyl- 5% diphenylpolysiloxan) Als Trägergas diente Stickstoff, die Detektion erfolgte mittels FID.

Injektor- und Detektortemperaturen betrugen jeweils 300 °C. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 100-280 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C/min.

### **Massenspektrometrie**

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von der massenspektrometrischen Abteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Ionisationsspannung bei der Elektronenstoßionisation betrug 70 eV.

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR- und 75 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer AC 300 der Firma Bruker in der NMR-Abteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte durch die Verwendung des Signals des Lösungsmittels als Locksignal.

### **Schmelzpunktbestimmungen**

Die Untersuchungen wurden an einem Kofler-Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien durchgeführt.

### **Polarisationsmikroskopie:**

Für diese Untersuchungen wurde ein Mikroskop des Typs Orthoplan-Pol. verwendet. Als Heizgeräte dienten eine Heiztisch vom Typ Hot Stage FP 82 mit dem Steuergerät FP 80 der Firma Mettler. Aufheiz- und Abkühlrate betrugen jeweils 20 °C/min.

### **Polarimetrie**

Verwendet wurde ein Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer. Die Drehwerte wurden bei einer Temperatur von 20°C bei einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) bestimmt. Die Konzentrationen lagen bei 1 g / l.

### **Viskosimetrie**

Die Bestimmung der inhärenten Viskositäten erfolgte mit einem automatischen Viskosimeter vom Typ AVS 400 der Firma Schott und einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter I dieser Firma. Es wurden 0,5% ige Lösungen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan vermessen.



## **H. Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese verarbeitbarer Polyester mit Poly(arylenvinyl)-Segmenten, die als Materialien für polymere Leuchtdioden eingesetzt werden können.

Im ersten Teil bestand in der Synthese substituierter Distyrylbenzolderivate, die eine blaue Elektrolumineszenz besitzen, potentiell in der Lage sind flüssigkristalline Polyester zu bilden und ihre Untersuchung auf Eignung als Monomere zur Herstellung araliphatischer Polyester. Als geeignete Monomere wurden 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon, 2,5-Bis-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon und 1,4-Di-(4-hydroxy)phenethylbenzol hergestellt und charakterisiert. Diese Verbindungen gestatten eine einfache Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbereiche durch Strukturmodifikation.

Im zweiten Teil folgte die Herstellung verschiedener Polyester mit linearen, aliphatischen Spacern und die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Während die Polyester von 2,5-Bis-(3-trifluormethylstyryl)hydrochinon schwer löslich waren und zu Vernetzung neigten, waren die anderen Polymere gut löslich und stabil. Die inhärenten Viskositäten lagen im Bereich von 0,09 bis 0,27 dl/g. Alle Polyester bildeten amorphe Filme, die Polyester C7 und H7 zeigten bei geeigneter thermischer Behandlung die Bildung von Strukturen, die als unregelmäßige Stapelung der Chromophoreinheiten identifiziert werden konnten. Daraus kann auf eine kinetische Hemmung der Rekristallisation geschlossen werden. Die Polyester von 1,4-Di-(4-hydroxy)phenethylbenzol bildeten nematische flüssigkristalline Phasen aus, die auch nach Abkühlung auf Raumtemperatur stabil blieben. Die Übergangstemperaturen waren im Vergleich zu Polyestern von 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)biphenyl deutlich abgesenkt. Außerdem konnte festgestellt werden, daß es durch die Modifikation des Mesogens (Phenethylgruppe statt Phenylgruppe) zur Ausbildung einer nematischen statt einer smektischen flüssigkristallinen Phase kommt. In der Emissions- und Absorptionsspektroskopie zeigten die Polymere die gleichen Maxima wie die acetoxyterminierten Ausgangsoligomere.

Im dritten Teil wurde der Einfluß von 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl als Comonomer auf Polyester von 1,4-Bis(hydroxystyryl)trifluormethylbenzol untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich die Löslichkeit erheblich verbesserte, die Stabilität allerdings abnahm. Es wurden die inhärenten Viskositäten bestimmt, die in einem Bereich von 0,19 bis 0,34 dl/g

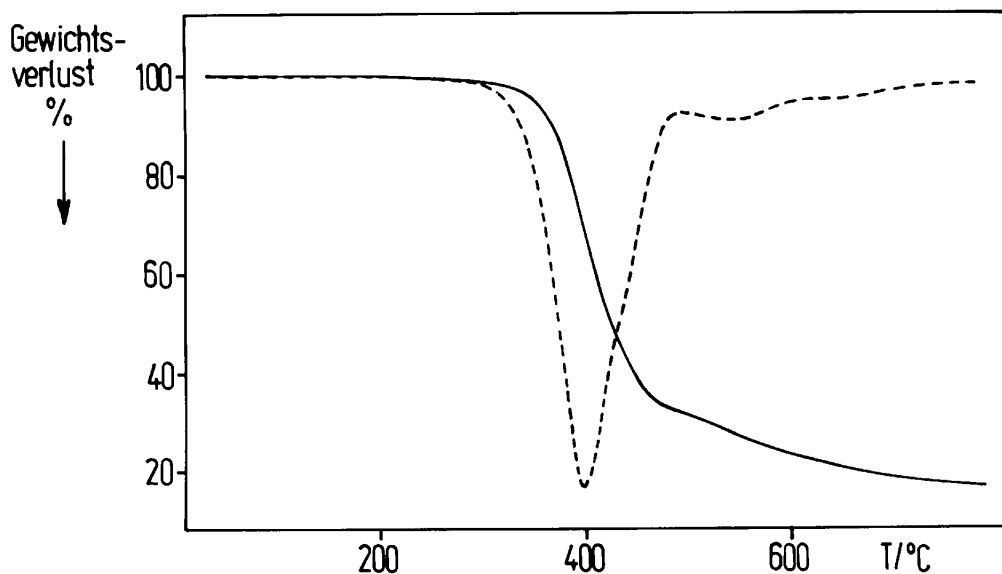
lagen. Alle Polymere bildeten eine smektische flüssigkristalline Phase aus. Die Verwendung des Comonomeren führte zwar zu einem Absinken der Ordnung und einem Anstieg der Orientierbarkeit, allerdings konnte keine Ausbildung einer nematischen Phase beobachtet werden. Hierbei sind zwei Effekte zu beobachten. Einerseits senkt die Verwendung des Comonomeren die Ordnung der smektischen Phase ab und stabilisiert sie bei einem Einbauverhältnis von 10%, andererseits leidet bei größeren Einbauverhältnissen der flüssigkristalline Charakter der Verbindung: So ist die flüssigkristalline Phase des Polyesters mit einem Einbauverhältnis von Chromophor zu Comonomer von 1:1 nur noch im Bereich von 93-164 °C stabil, die Übergangsenthalpie liegt niedriger, die Orientierbarkeit ist schlechter und die Textur ist in der Polarisationsmikroskopie weniger ausgeprägt. Es war möglich die Copolymere zu orientieren und Ordnungsparameter von bis zu 0,55 zu erreichen. Diese Verbindungen konnten zur Herstellung von blauen Leuchtdioden benutzt werden, die polarisierte Elektrolumineszenz zeigten. Die Übergangstemperaturen waren im Vergleich mit dem Homopolymer abgesenkt und erleichterten die Verarbeitung und Orientierung der Verbindungen.

Im vierten Teil wurde der Einfluß von R(+)-3-Methyladipinsäure als Spacer auf Polyester mit 2,5-Di-(p-hydroxystyryl)biphenyl, 1,4 Di-(p-hydroxystyryl)phenethylbenzol und 2,5 Di-(4-hexyloxystyryl)hydrochinon als Mesogene untersucht. Alle Polyester waren optisch aktiv mit Drehwerten von +6,8 bis +30,1, die Ausbildung einer cholesterischen flüssigkristallinen Phase konnte nicht beobachtet werden. Aus dem Verhalten der Polyester Ec und LP kann ein stabilisierender Effekt auf flüssigkristalline Phasen abgeleitet werden. Der Polyester Ec bildete eine nematische, der Polyester Chi eine smektische Phase aus. Alle Polyester bilden amorphe Filme. Der Polyester LP zeigt bei Erwärmung ein ähnliches Verhalten wie die Polyester C7 und H7, es läßt sich auch hier durch Röntgendiffraktometrie eine unregelmäßige, stapelförmige Anordnung der Mesogene feststellen. Die kinetische Hemmung der Rekristallisation tritt auch hier auf. Alle Polymere zeichneten sich durch gute Löslichkeit und niedrige Übergangstemperaturen aus, die die Verarbeitung erleichtern. Die inhärenten Viskositäten lagen im Bereich von 0,11 bis 0,57 dl/g. Von allen Polyestern wurden Leuchtdioden angefertigt und Elektrolumineszenzspektren aufgenommen. Die hier erarbeiteten Konzepte sind geeignet, den Weg zu selbstleuchtenden LCD-Anzeigen, die keines Polarisationsfilters mehr bedürfen, zu öffnen.

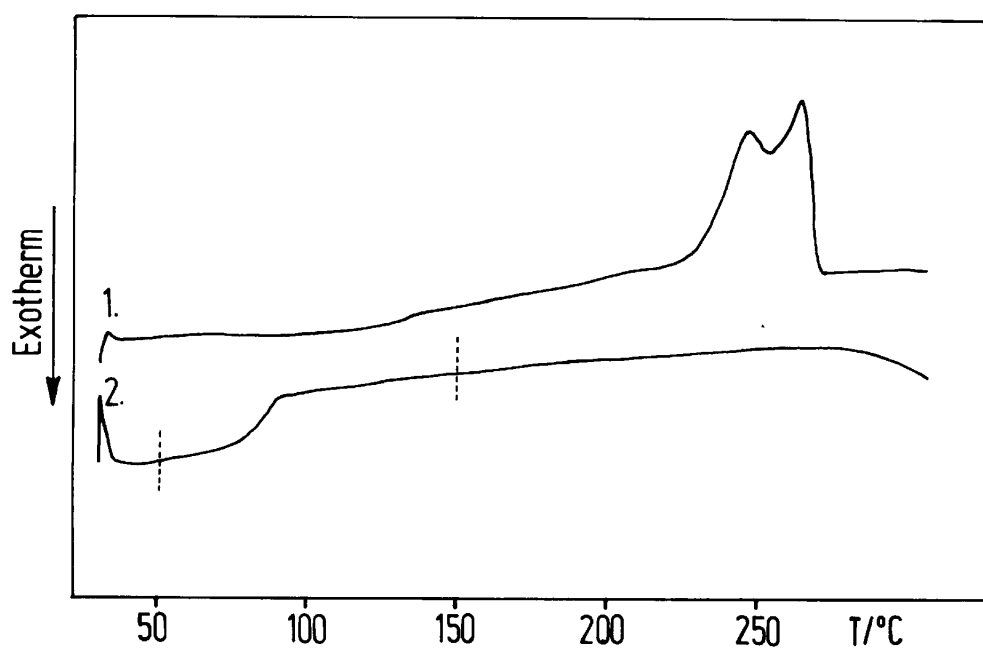
## I. Anhang

TGA- und DSC-Kurven der dargestellten Polyester. Bei den DSC-Kurven sind jeweils die erste und zweite Aufheizkurve abgebildet.

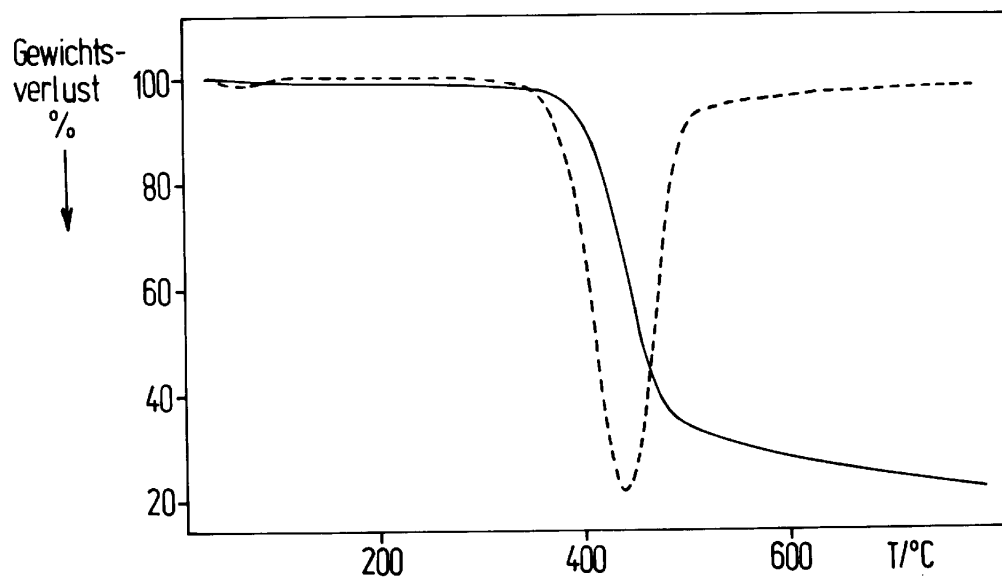
1. 1. Abbauverhalten von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenyl)] (CC)



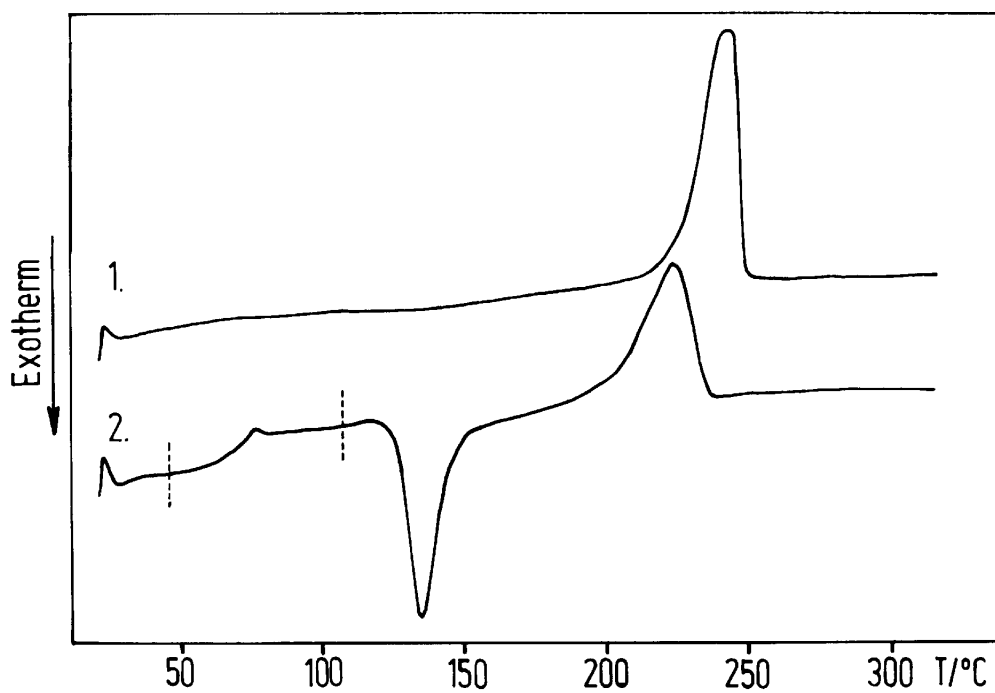
2. DSC-Kurven von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenyl)] (CC)



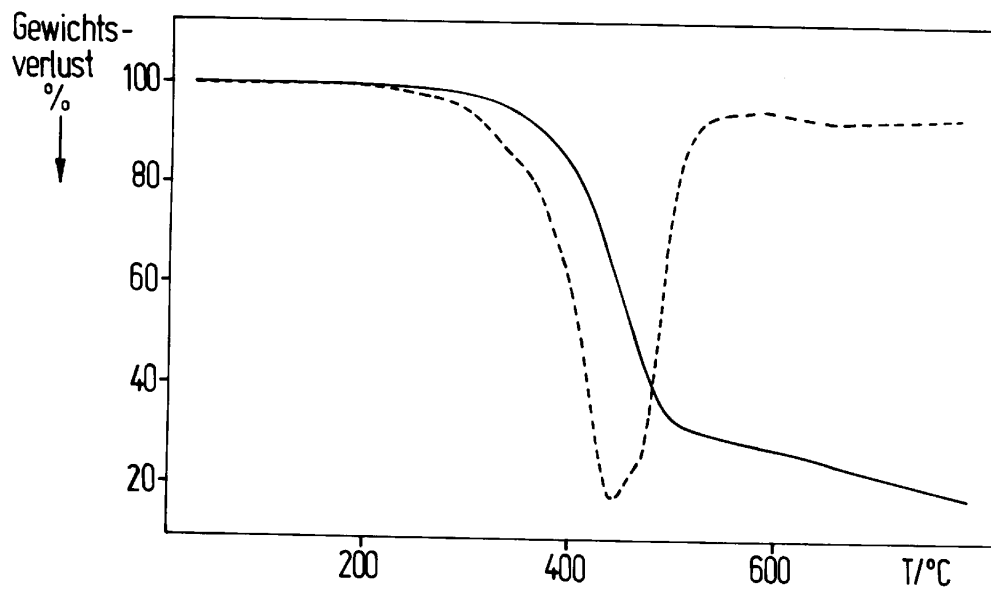
3. Abbauverhalten von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] (C7)



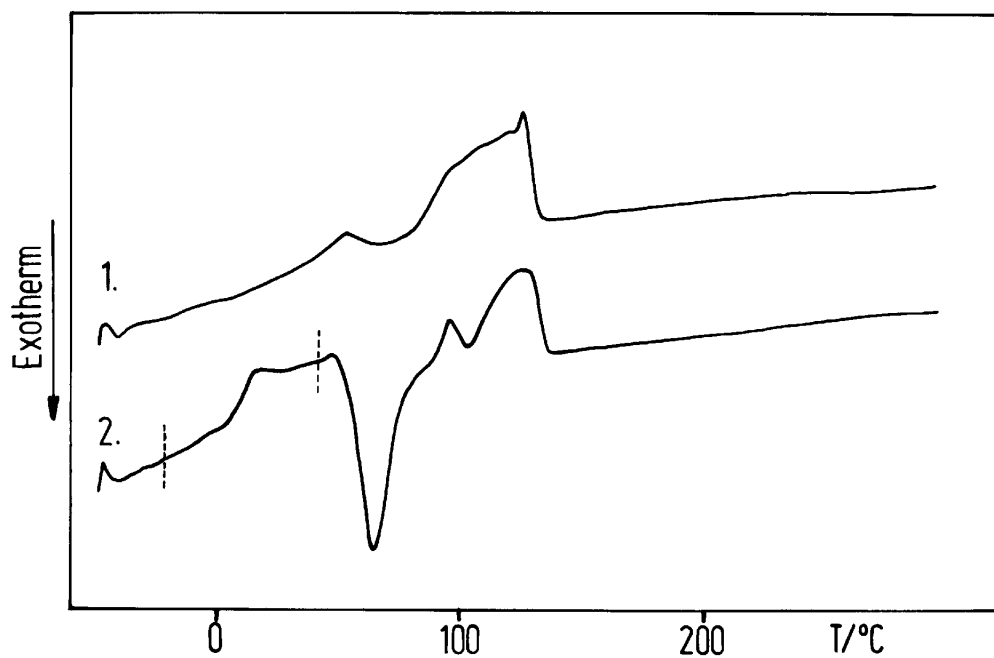
4. DSC-Kurven von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(3-trifluormethylstyryl)phenylen)] (C7)



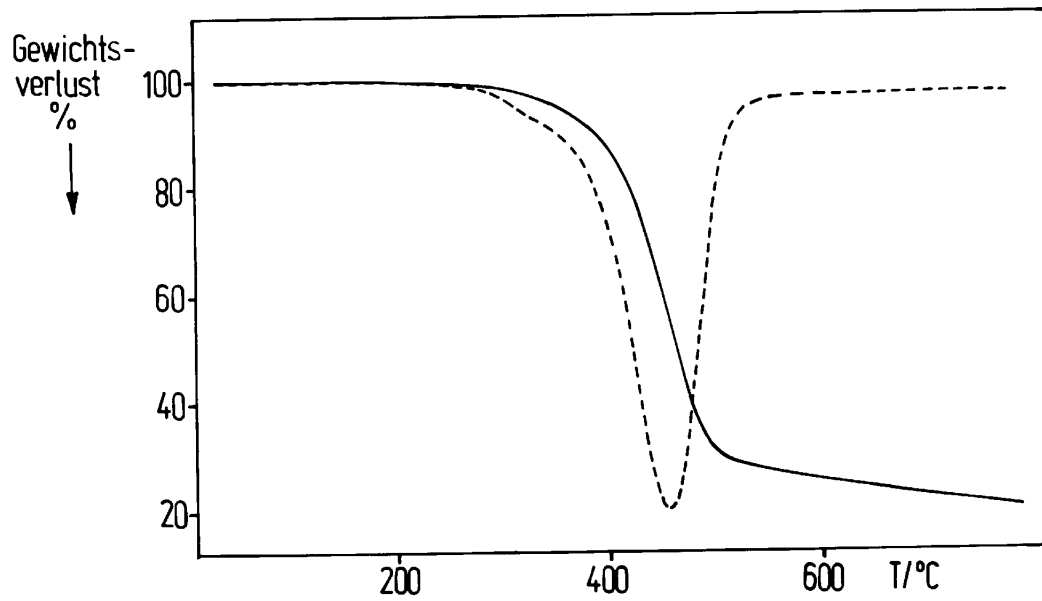
5. Abbauverhalten von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy)styryl)phenylen)] (H7)



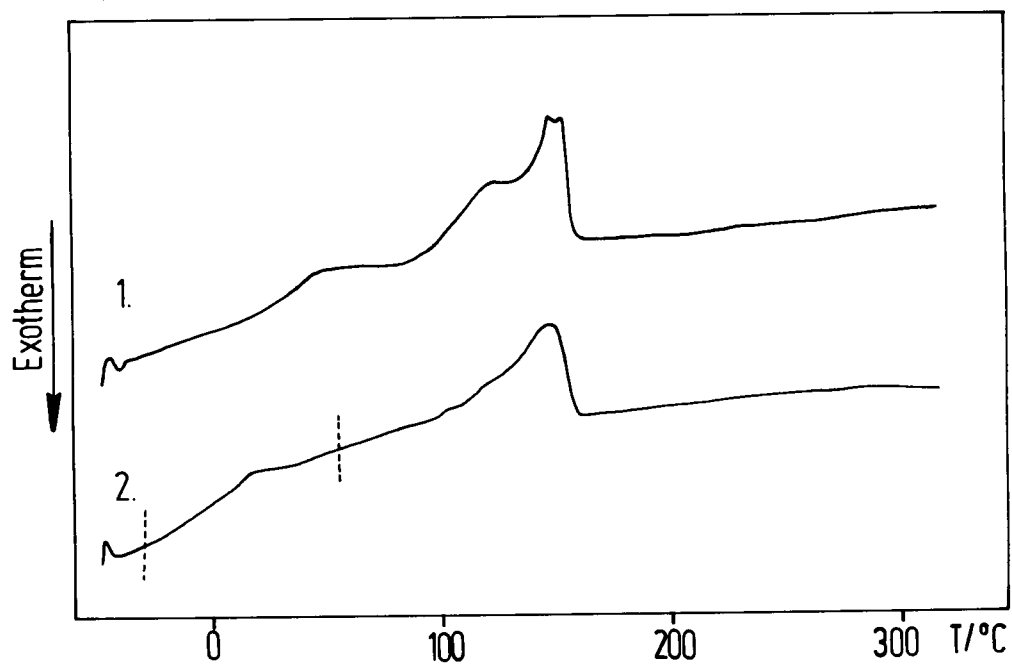
6. DSC-Kurven von Synthese von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy)styryl)phenylen)] (H7)



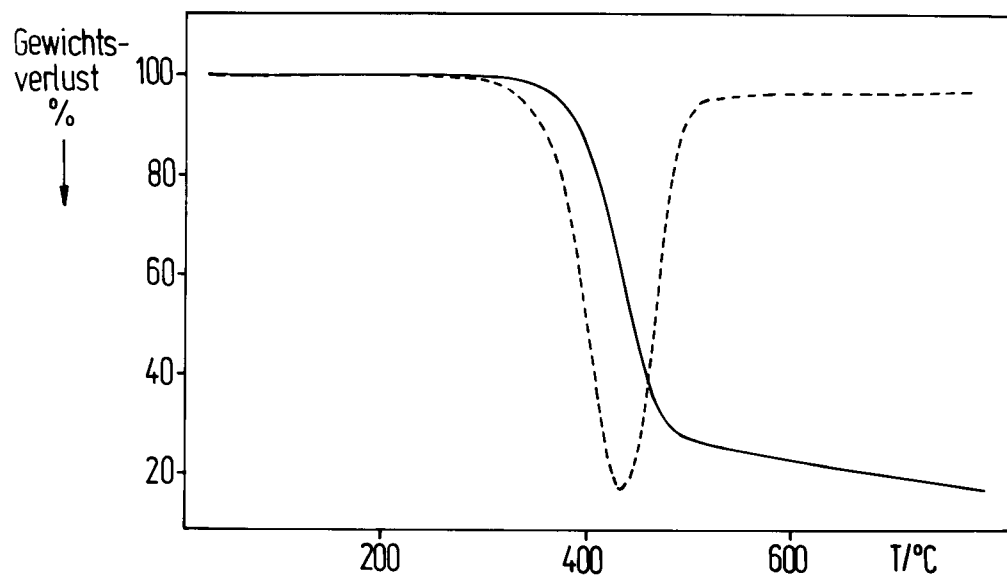
7. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H8)



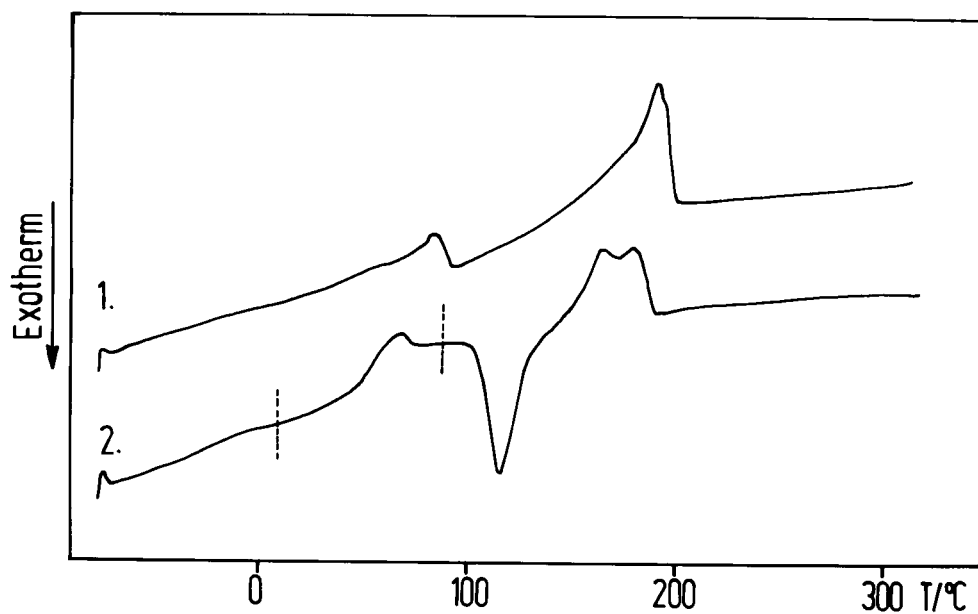
8. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxystyryl)phenylen)] (H8)



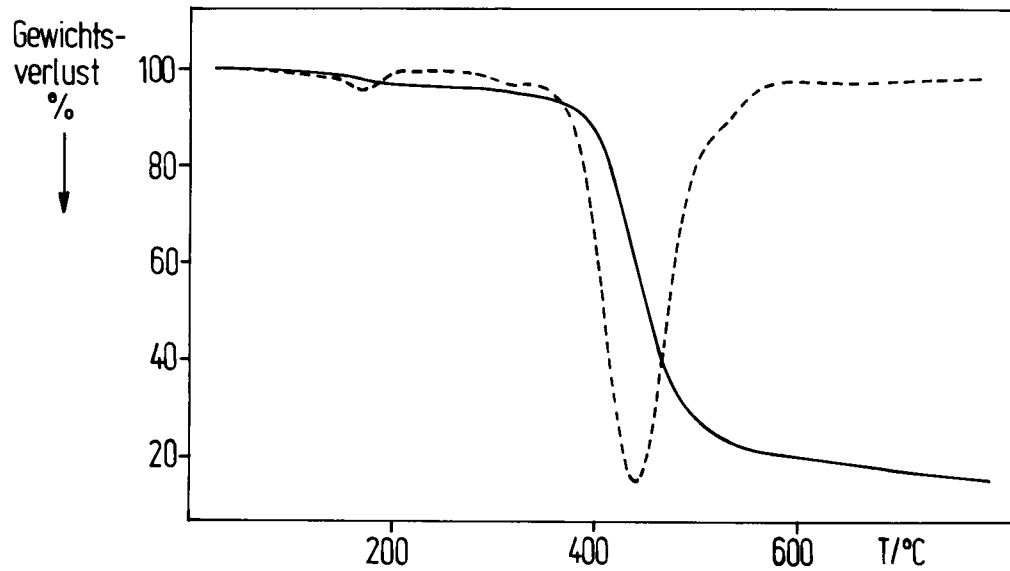
9. Abbauverhalten von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)phenylen)] (LP)



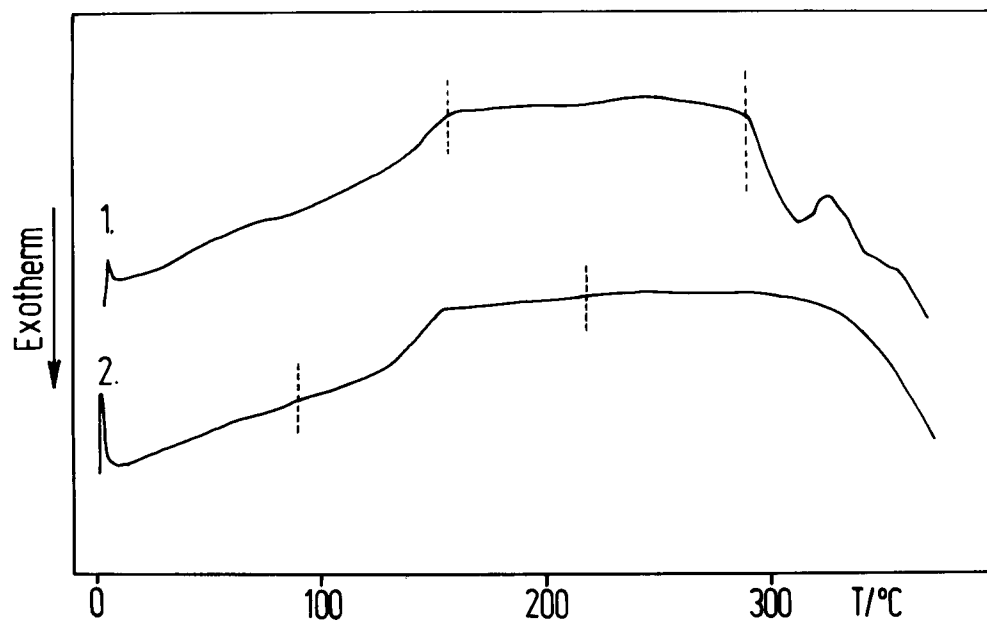
10. DSC-Kurven von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioxyloxy-1,4-(2,5-bis-(4-hexyloxy-styryl)phenylen)] (LP)



11. Abbauverhalten von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-biphenyl-1,2-ethenyl-1,4-phenyl] (CHI)

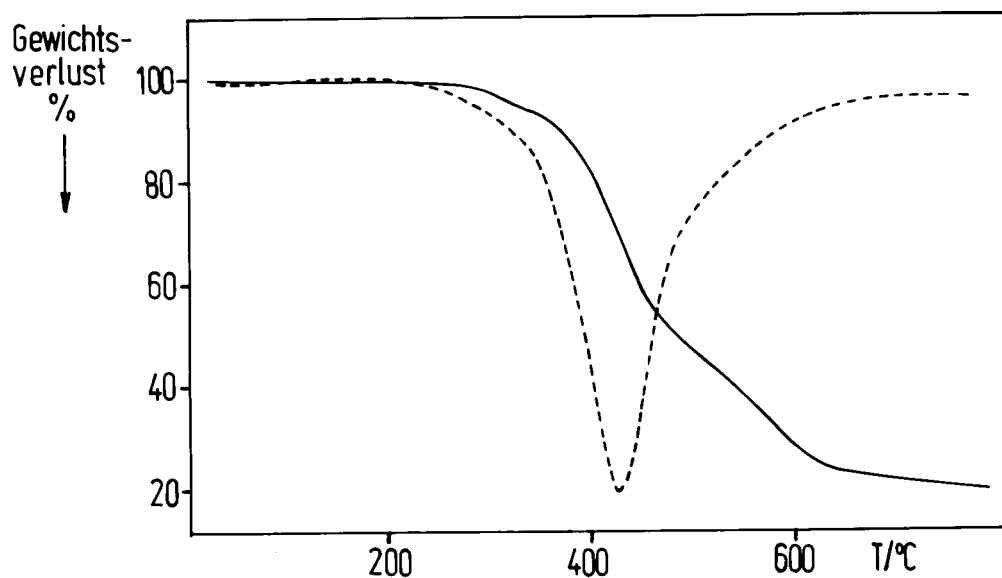


12. DSC-Kurven von Poly-[oxy-R(+)-3-methylhexandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-biphenyl-1,2-ethenyl-1,4-phenyl] (CHI)

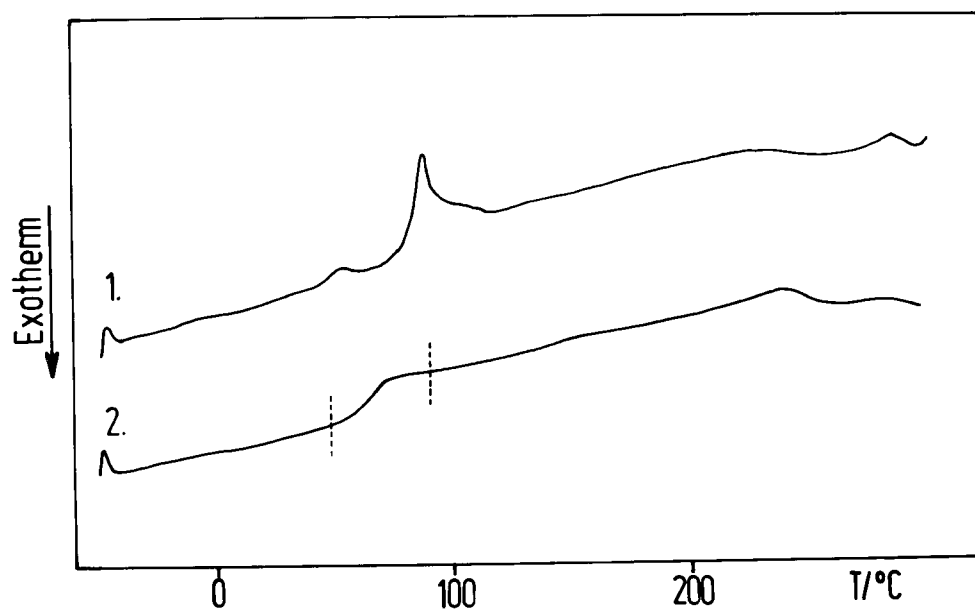




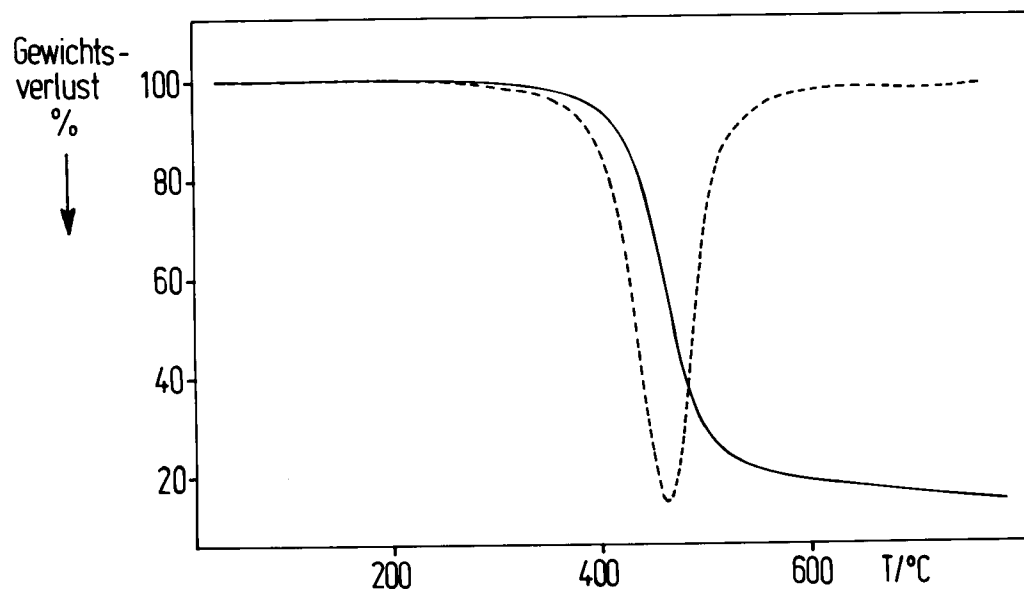
13. Abbauverhalten von Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (Ec)



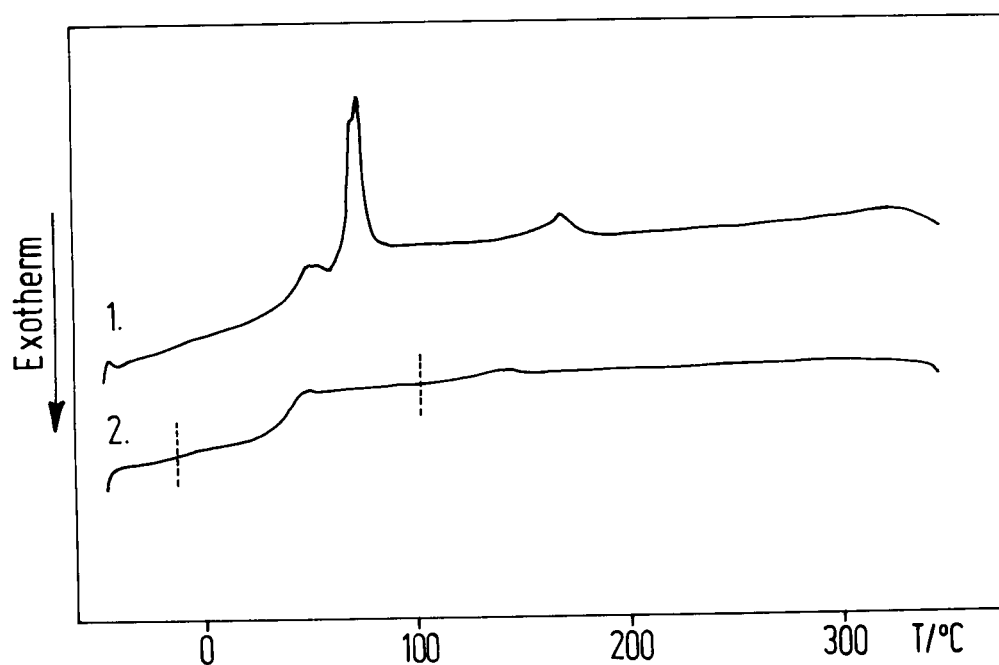
14. DSC-Kurven von Synthese von Poly-[oxy-R(+)-3 methylhexandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (Ec)



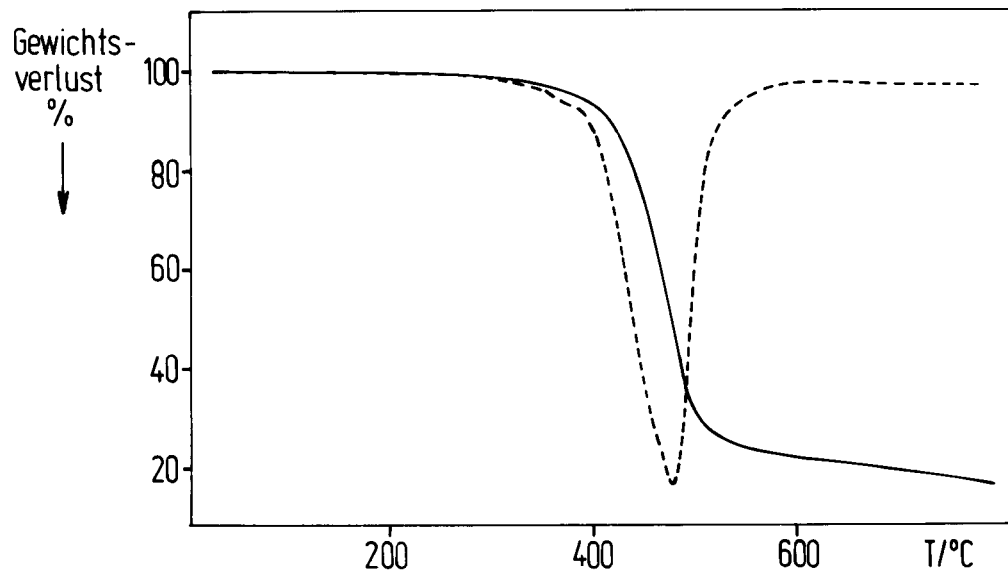
15. Abbauverhalten von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E7)



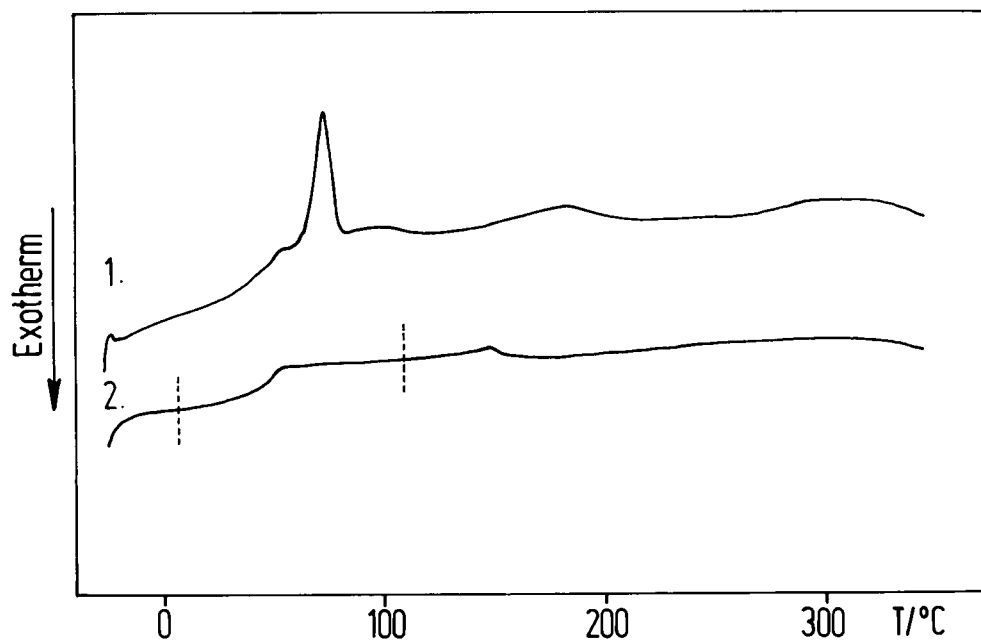
16. DSC-Kurven von Poly-[oxynonandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E7)



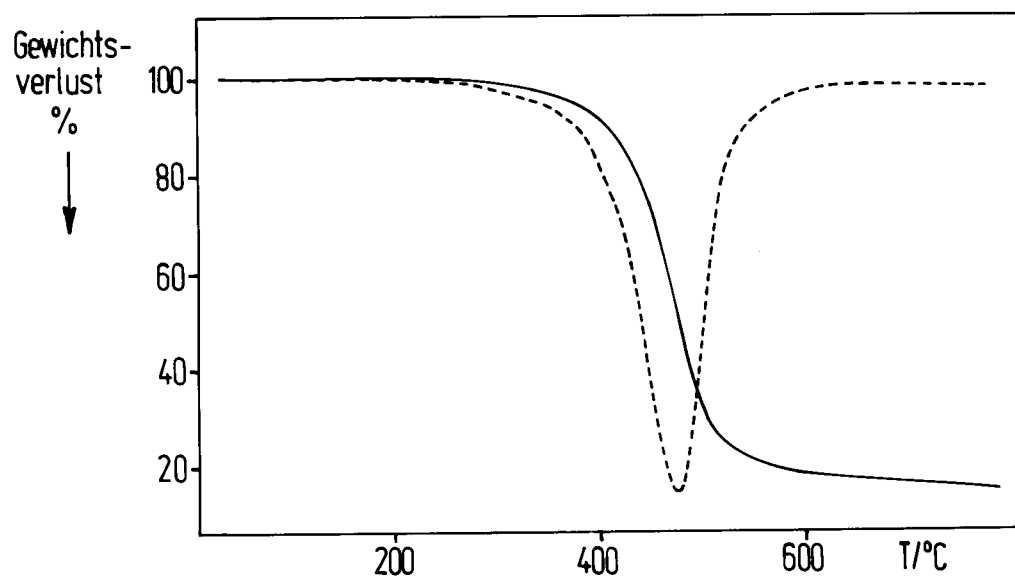
17. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethyl-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (E8)



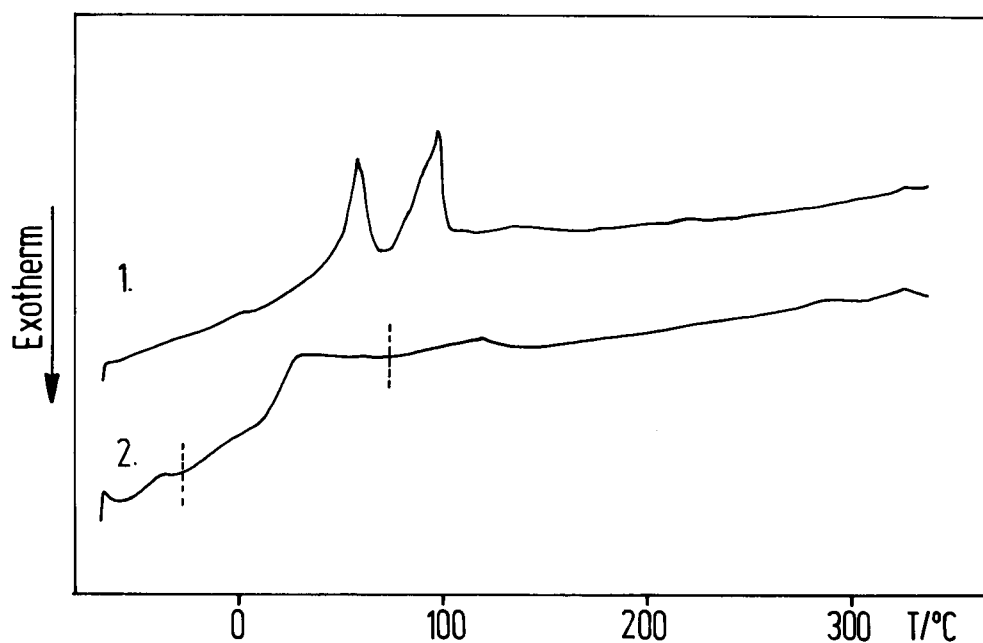
18. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-phenethyl-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (E8)



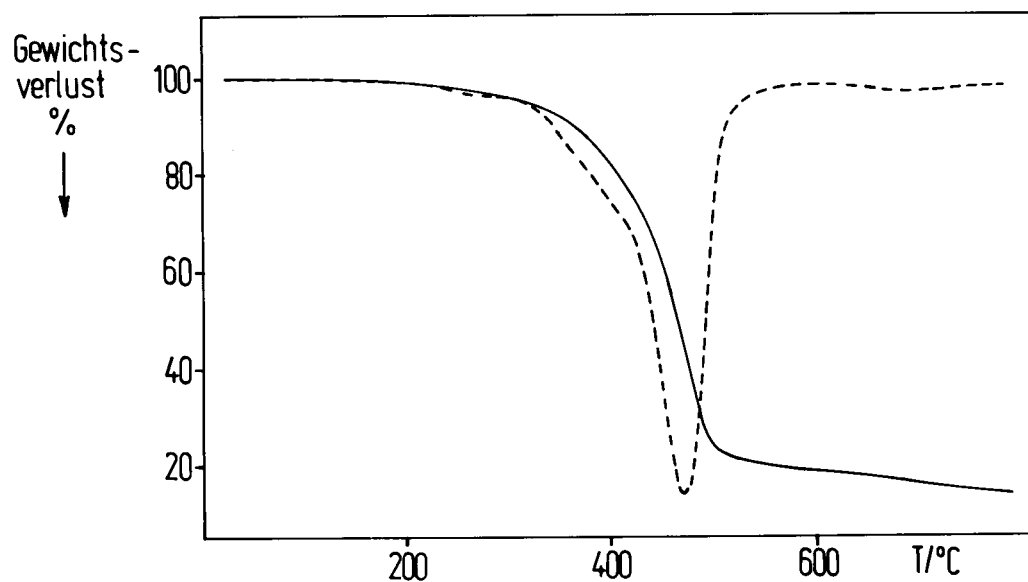
19. Abbauverhalten von Poly-[oxydodecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E10)



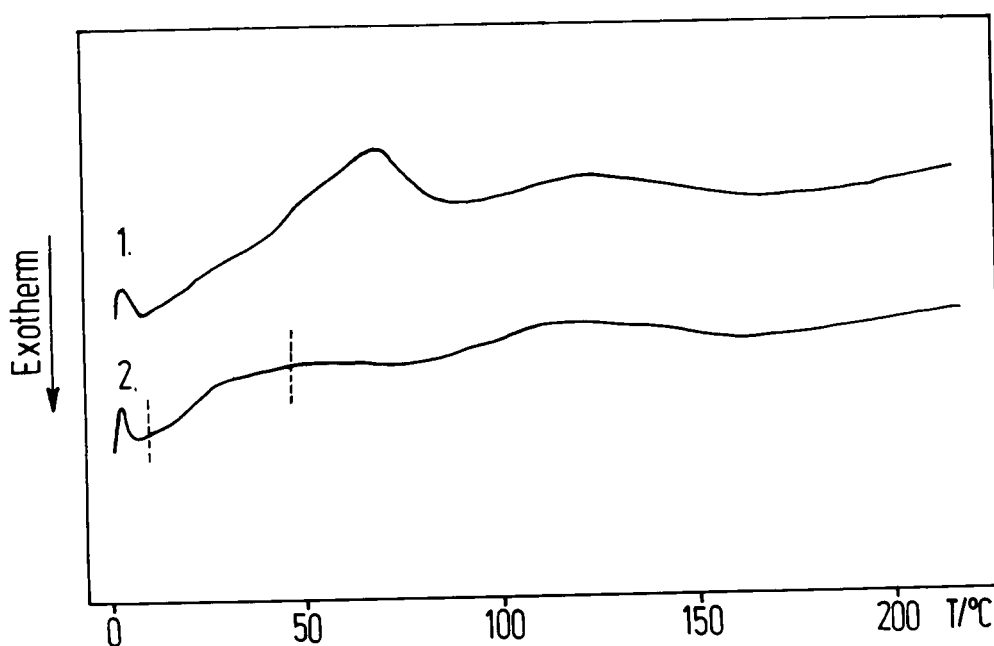
20. DSC-Kurven von Poly-[oxydodecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-phenethylphenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen] (E10)



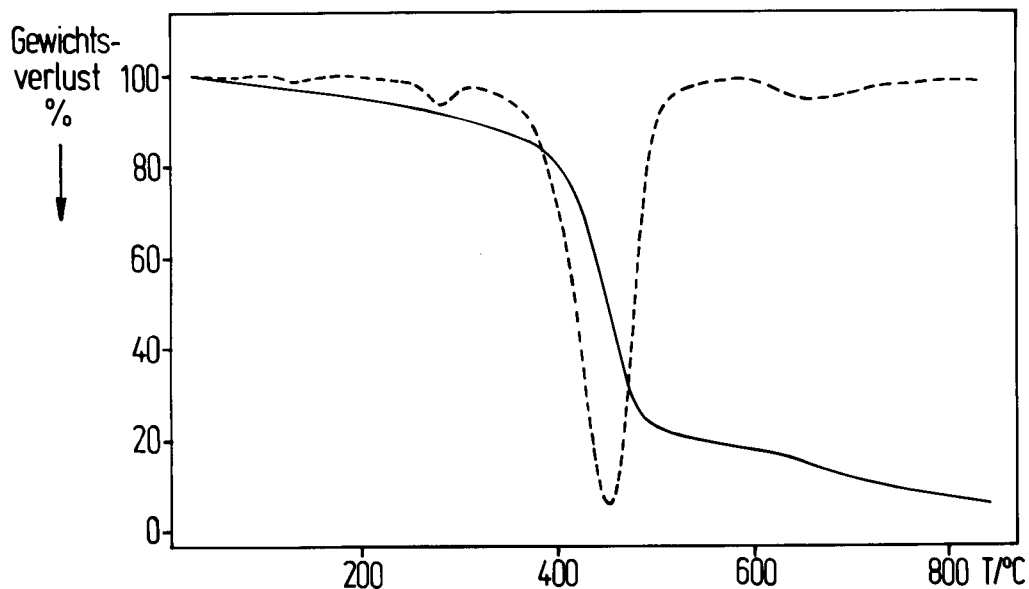
21. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethylen-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P25050)



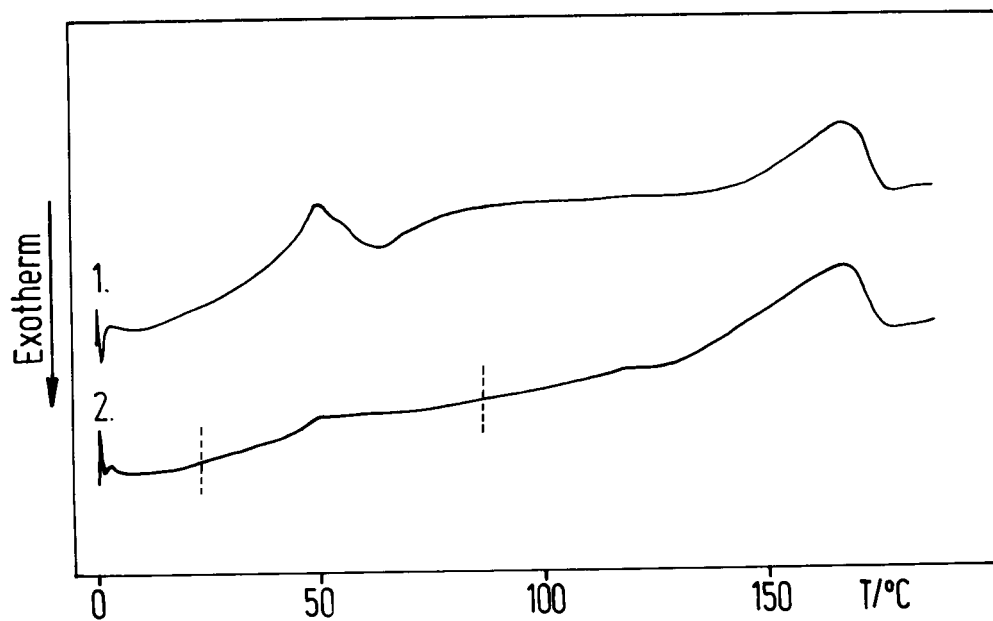
22. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethylen-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethylen-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenylen)] (P25050)



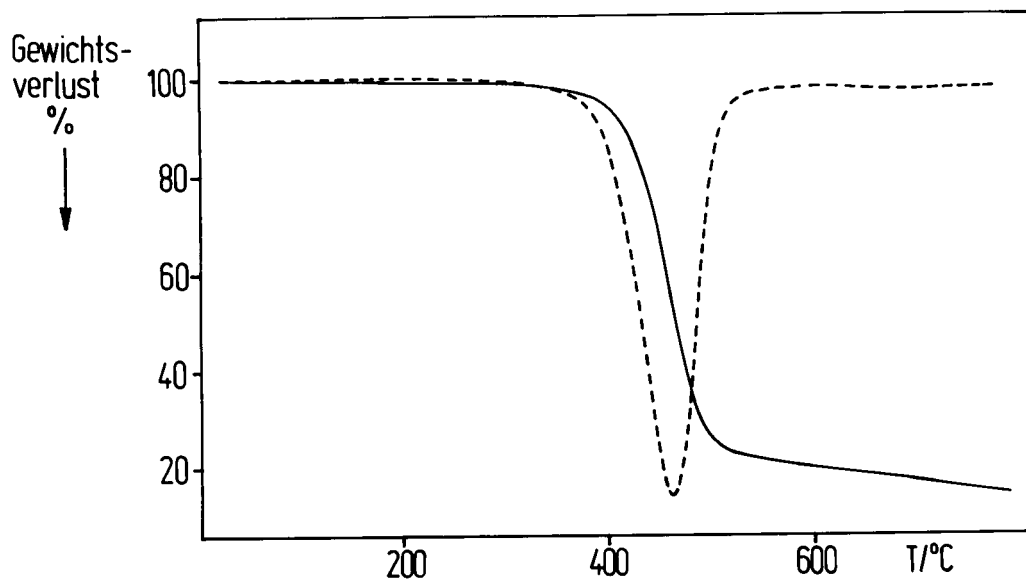
23. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenyl)] (P27030)



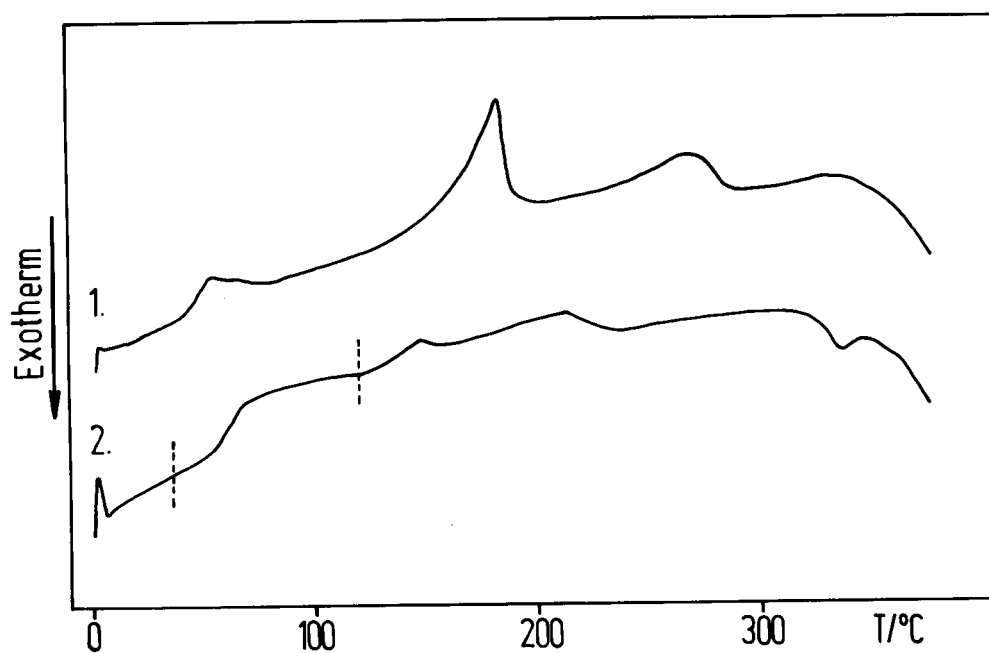
24. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenyl)] (P27030)



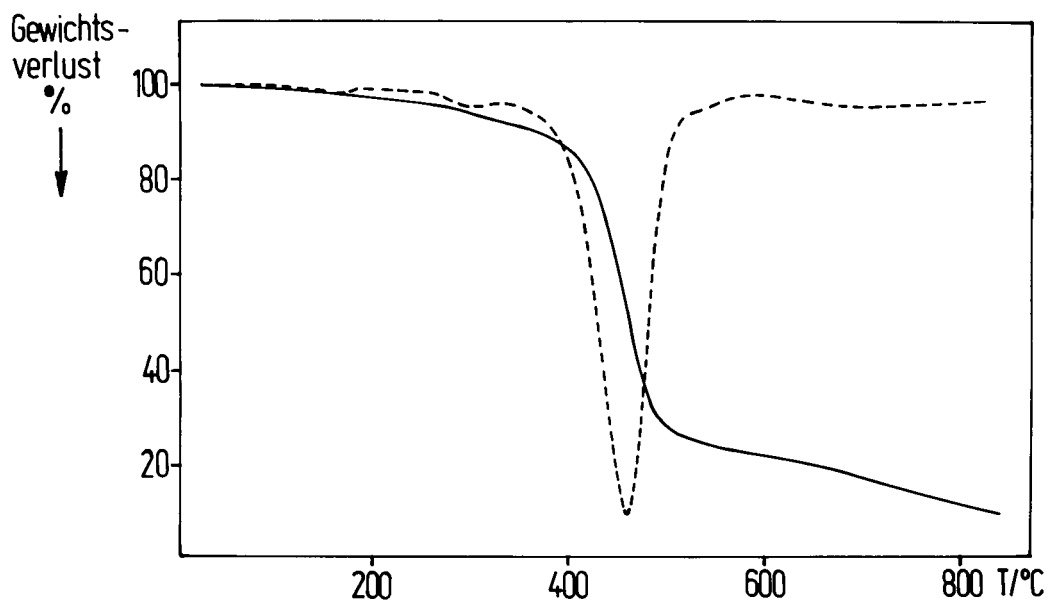
25. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenyl)] (P29010)



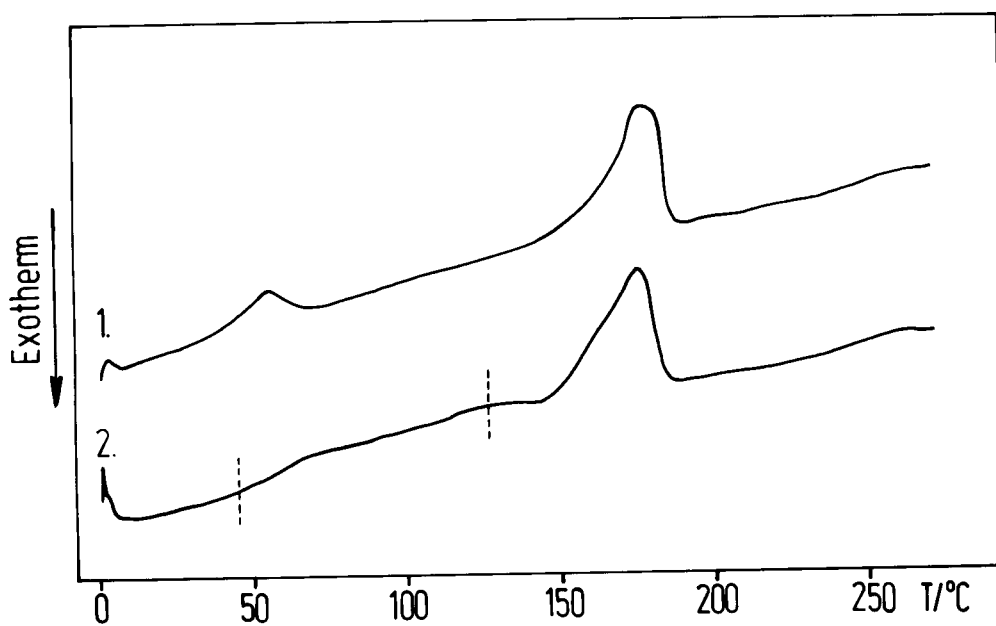
26. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioxyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluormethyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen]-co-[oxydodecandioxyloxy-4,4'-(2,2'-dimethylbiphenyl)] (P29010)



27. Abbauverhalten von Poly-[oxydecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluor-methyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (P2100)



28. DSC-Kurven von Poly-[oxydecandioyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-(trifluor-methyl)phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (P2100)





## J. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Pope, M.; Kallmann, H.P.; Magnate, P, *J. Chem. Phys.* 38, (1963), 2042.
- <sup>2</sup> Mehl, W.; Bucher, W., *Z. Phys. Chem.* 44, (1965), 2902.
- <sup>3</sup> Vityak, M.V.; Miklo, V.V., *Soc. Phys.-Semicond.* 6, (1973), 1479.
- <sup>4</sup> Tang, C.W.; Van Slyke, S.A., *Appl. Phys. Lett.* 51, (1989), 913).
- <sup>5</sup> Drefahl, G.; Kühmstedt, R.; Oswald, H.; Hörhold, H.-H. *Makromol. Chem.* 131,(1970), 309
- <sup>6</sup>Brown, A.R.; Bradley, D.D.C.; Burroughes, J.H.; Friend,R.H.; Greenham, N.C.; Burn, P.L., Holmes, A.B.; Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* 61,(1992), 2793.
- <sup>7</sup>Hilberer, A.; Brouwer, H.-J.; v.d.Scheer, B.-J.; Wildeman, J.; Hadzioannou, G. *Macromolecules* 28, (1995), 4525.
- <sup>8</sup>Bergmann,A.; Schäfer, R. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd.6, Walter de Gruyter 1992, 666.
- <sup>9</sup> Yam, P.; Schwoerer, M.; Rieß, W., *Spektrum der Wissenschaft* 10, (1995), 98.
- <sup>10</sup>Krautz, E. *Einführung in die Lumineszenz*, Verl. Karl Thiemig, München 1971.
- <sup>11</sup>Frohn, Oberthüt, Sledler, Zastrow, *Elektronik II*, Pflaumverlag, 4. Aufl. München 1988.
- <sup>12</sup>Vincett, P.S.; Barlow, W.A.; Hann, R.A.; Roberts,G.G. *Thin Solid Films* 94, (1982), 171.
- Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* 56, (1990), 799.
- <sup>13</sup>Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* 55, (1989), 1489.
- <sup>14</sup>Burroughes,J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B. *Nature* 347, (1990), 539.
- <sup>15</sup>Braun, D.; Heeger, A.J. *Appl.Phys.Lett.* 58, (1991), 1982.
- <sup>16</sup>Greiner, A. Dissertation Marburg 1989.
- Martelock, H. Dissertation Marburg 1989.
- Martelock, H.; Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol.Chem.* 192, (1991), 967.
- <sup>17</sup>Kanabe, M.; Okawara, M. *J. Pol. Sci.* Part A-1, 6, (1968), 1058.
- Wessling, R.A.; Zimmermann, R.G. US Patent 3.401.152. 1968, 3.404.132. 1968.
- Wessling, R.A.; Setineri,W.J. US Patent 3.480.525. 1969, 3.697.398. 1972.
- Conticello, V.P.; Gin, D.L.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992), 9708.
- Braun, D.; Staring, E.G.J.; Demandt, R.C.J.E.; Rikken, G.L.J.; Kessener, Y.A.R.R.; Venhuizen, A.H.J. *Synth. Met.* 66, (1994), 75.

- Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol.Chem., Rapid. Commun.* 9, (1988), 581.
- <sup>18</sup>Pommerehne, J. Diplomarbeit Marburg 1994.
- <sup>19</sup>Deußen, M.; Bäßler, H., *Chemie in unserer Zeit* 31, (1997), 76.
- <sup>20</sup>Lee, J.-K.; Schrock, R.R.; Baigent, D.R.; Friend, R.H. *Macromolecules* 28, (1995), 1966.
- <sup>21</sup>Oberski, J.; Festag, R.; Schmidt, C.; Lüssem, G.; Wendorff, J.H.; Greiner, A.; Hopmeier, M.; Motamedi, F. *Macromolecules* 28, (1995), 8676
- <sup>22</sup>Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.* 9, (1888), 421.
- <sup>23</sup>Lehmann, O., *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekularen Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*, Engelmann, Leipzig, 1904.
- <sup>24</sup>Friedel, G., *Ann. Phys.* 18, (1922), 273.
- <sup>25</sup>Gattermann, L.; Ritsche, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, (1890), 1738.
- <sup>26</sup>Vorländer, D., *Kristallinisch flüssige Substanzen*, Enke, Stuttgart 1908.
- <sup>27</sup>Lüssem, G.; Festag, R.; Schmidt, C.; Unterlechner, C.; Greiner, A.; Heitz, W.; Hopmeier, M.; Feldmann, J.; Göbel, E.O.; Wendorff, J.H. *Adv. Mat.* 7, (1995), 923.
- <sup>28</sup>Krätzschar, J.; Loviscach, J., *c't* 4, (1995), 104.
- <sup>29</sup>Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F.E. *Macromolecules* 26, (1993), 1188.
- <sup>30</sup>Yang, Z.; Karasz, F.E.; Geise, H.J. *Macromolecules* 26, (1993), 6570.
- <sup>31</sup>v.Seggern, H.; Schmidt-Winkel, P.; Zhang, C.; Schmidt, H.W. *Macromol. Chem. Phys.* 195, (1994) 2023
- <sup>32</sup>Hörhold, H.H.; Lux, A.; Rost, H.; Teuschel, A.; Wieduwilt, M. Makromolekulares Kolloquium in Freiburg, 1995
- <sup>33</sup>Suzuki, M.; Lim, J.C.; Saegusa, T. *Macromolecules* 23, (1990), 1574.
- <sup>34</sup>Oberski, M. Dissertation Marburg 1993.
- Greiner, A.; Hesemann, P.; Oberski, J.M. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 34, (1993), 176.
- <sup>35</sup>Buckingham, A.D.; Ceasar, G.P.; Dunn, M.B., *Chem. Phys. Lett.* 3, (1969), 540.
- <sup>36</sup>Bäßler, H.; Labes, M.M., *J. Chem. Phys* 52, (1970), 631.
- <sup>37</sup>Stegemayer, H.; Mainusch, K.J., *Chem. Phys. Lett.* 6, (1970), 5.
- <sup>38</sup>Krigbaum, W.R.; Ciferri, A.; Asrar, J.; Toriumi, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 76, (1981), 79.
- <sup>39</sup>Sarauw, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 209, (1881), 109.

- <sup>40</sup> Stille, J.K.; Renaldo, A.; Parrinello, G.; McKean, D. *J. Org. Chem.* 52, (1987), 422.
- <sup>41</sup> Miller, L. L., Stewart, R.F. *J. Org. Chem* 43, (1978), 3078.
- <sup>42</sup> Miller, L.L., *persönliche Mitteilung*.
- <sup>43</sup> Hesemann, P., Dissertation Marburg 1994, 103.
- <sup>44</sup> Clauswitz, K.-U., Diplomarbeit Marburg 1995, 23.
- <sup>45</sup> Schäfer, O, Dissertation Marburg 1996, 43.
- <sup>46</sup> Krigbaum, W.R. Watanabe, J, Ishikawa, T. *Macromolecules* 16, (1983), 1271.
- <sup>47</sup> Krischner, H, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg Verlag 4. Aufl. 1990, 23.
- <sup>48</sup> Lüssem, G.; Festag, R.; Schmidt, C.; Unterlechner, C.; Greiner, A.; Heitz, W.; Hopmeier, M.; Feldmann, J.; Göbel, E.O.; Wendorff, J.H. *Adv. Mat.* 7, (1995), 923.
- <sup>49</sup> Schmidt, C.; Diplomarbeit Marburg 1994.
- <sup>50</sup> Kelker, H.; Hatz, R., *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim Deefield Bech, Basel.
- <sup>51</sup> Geffarth, F., Diplomarbeit Marburg 1997, 41.
- <sup>52</sup> Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E.P., *Adv. Mat.* 9, (1997), 798.
- <sup>53</sup> Pollmann, P.; Mainusch, K.-J., *Chem. Phys. Letters* 16, (1972), 38.
- <sup>54</sup> Stille, W., Dissertation Paderborn 1983.
- <sup>55</sup> Vestweber, H., Diplomarbeit Marburg 1993.
- <sup>56</sup> Vestweber, H.; Oberski, J.M.; Greiner, A.; Heitz, W.; Mahrt, R.F.; Bäßler, H., *Adv. Mat. Opt. Electr.* 2, (1993), 197
- <sup>57</sup> Parker, I.D., *J. Appl. Phys.* 75, (1994), 1656.
- <sup>58</sup> Solladie, G.; Zimmermann, R.G., *Angew. Chem.* 96, (1984), 335.
- <sup>59</sup> Goosens, W.J.A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, (1971), 237.
- <sup>60</sup> Petersen, H, Diplomarbeit Marburg 1997.
- <sup>61</sup> Kern, W.; Gruber, W.; Wirth, H.O., *Makromol.Chem.* 37, (1960), 198.
- <sup>62</sup> Sander, Dissertation Marburg, in Vorbereitung.
- <sup>63</sup> Benedikt, F. *Monatsh. Chem.* 1, (1880), 345.
- <sup>64</sup> Schulz, H. *Chem. Ber.* 15, (1882), 655.
- <sup>65</sup> Gray, G.W.; Hird, M.; Lacey, D.; Toyne, K.J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1989), 2041.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie, Bereich Polymere, der Philipps-Universität Marburg im Januar 1996 begonnen und im Januar 1998 abgeschlossen.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. W. Heitz für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die freundliche Unterstützung und die Anregung in vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn PD Dr. A. Greiner für die Überlassung des Themas, die ständige Gesprächsbereitschaft, die zahlreichen anregenden Diskussionen und für seine Hilfsbereitschaft bei praktischen und theoretischen Problemen der Laboratoriumsarbeit.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J.H. Wendorff, insbesondere Frau F. Geffarth, für die gute Zusammenarbeit, die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen und der Elektrolumineszenz- und Dichroismusmessungen.

Meinen Laborkollegen Claudia Klärner, Roland Sander, Michael Ishaque, Christian Mast und Carsten Schmitz für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegengebrachte Freundschaft.

Herrn M. Flugel, O. Glosch, G. Herth und C. Mast für ihre Hilfe beim Korrekturlesen.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung und der massenspektroskopischen Abteilung für die Durchführung der Messungen und ihre Hilfsbereitschaft.

Frau I. Hass sei für die schnelle und sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen herzlich gedankt.

Allen übrigen Arbeitskreismitgliedern für ihre Freundschaft, Hilfsbereitschaft und zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen.

Den wohl größten Dank schulde ich meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten.

U. Ehresmann danke ich für ihre Zuneigung und ihre Geduld im Ertragen meiner Launen.

## **Lebenslauf**

07. September 1969	Geboren als Sohn von Dr. W. Clauswitz und A. Clauswitz in Hanau/Main
August 1977-Juni 1981	Besuch der Grund-und Hauptschule Eidengesäß
August 1981-Juni 1989	Besuch des Grimmelshausen-Gymnasiums in Gelnhausen
18. Mai 1989	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
Juli 1989-August 1990	Wehrdienst
Oktober 1990	Beginn des Chemiestudiums in Marburg
12. Oktober 1992	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Februar 1995	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
März 1995-Dezember 1995	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. W. Heitz am Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg mit dem Thema „Synthese und Charakterisierung von Polymeren mit definierten Arylenvinylensegmenten“
Januar 1997	Beginn der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. W. Heitz